

01177



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
(INGENIERÍA AMBIENTAL)**

**DESARROLLO A NIVEL DE LABORATORIO DE UNA TÉCNICA  
PARA ELIMINAR EL MTBE Y BENCENO DEL AGUA  
SUBTERRÁNEA**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA (AMBIENTAL)**

**PRESENTA**

**ING. JUDITH LILIANA ROMERO CASALLAS**

**DIRECTOR DE TESIS: DRA. SUSANA SAVAL BOHÓRQUEZ**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO D.F.**

**2005**

**UNAM  
POSGRADO**

m. 341096



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.

El presente documento es la transcripción de la  
OFICINA de atención al ciudadano en formato electrónico e impreso el  
contenido de mi trabajo reemplazante.

NOMBRE: Judith Liliana  
Ramirez Casallas

FECHA: 16/06/2020

CARRERA: Psicología

## RESUMEN

La necesidad de contar con una gasolina con un nivel de octanaje adecuado y con un reducido impacto negativo al ambiente, obligó a la adición de sustancias oxigenantes al combustible. Entre éstas, la que vino a sustituir al tetraetilo de plomo fue el MTBE (metilterbutiléter), sustancia aparentemente tóxica, que suele encontrarse de manera conjunta con el benceno (compuesto de la gasolina), catalogado como una sustancia carcinógena, en aguas subterráneas contaminadas. México no ha regulado la concentración permisible para MTBE en el agua, pero sí el límite permisible de benceno en el agua para uso y consumo humano, a través de la NOM-27-SSA1-1994 (versión 2000). También ha desarrollado estudios de monitoreo a lo largo de la República, que reportan casos de contaminación con hidrocarburos y MTBE en acuíferos.

El presente trabajo, evaluó una técnica en columnas para eliminar el MTBE y el benceno presentes en agua subterránea, mediante la experimentación con dos adsorbentes. El primero carbón activado granular (CAG), Filtrasorb 400 y el segundo una resina de intercambio aniónico (RIA), Dowex Monosphere 550 UPW, bajo un tiempo de retención de 4 horas, caudal de salida de 37 mL/min, y un volumen de agua contaminada de 9 L con concentraciones de máxima solubilidad del MTBE y benceno. El principal objetivo del estudio, fue establecer la eficiencia y capacidad de retención de los dos adsorbentes como una opción de tratamiento fisicoquímico para eliminar dichas sustancias del agua subterránea.

De los dos adsorbentes empleados el que presentó una mayor retención fue el CAG, el cual bajo las condiciones de operación aplicadas alcanzó para el MTBE un tiempo de ruptura a las 2 h 30 min con un tiempo de saturación iniciado a partir de las 3 h 30 min y hasta las 4 h 15 min. El sistema trató a un 50% de la capacidad del adsorbente un volumen de agua de 25 mL/g de adsorbente y volumen total de 6,700 mL. Referente al Benceno el CAG fue muy eficiente ya que a los 10 min fue adsorbido en su totalidad. El desempeño de la RIA fue inferior al del CAG, ya que para el benceno se obtuvo un tiempo de ruptura a los 30 min y de saturación a las 2 h 30 min, con un volumen de agua tratada de 1,055 mL y 4.06 mL/g de RIA. Ya para el MTBE se imposibilitó establecer un tiempo de ruptura y de saturación debido a que el comportamiento difirió en mucho del proceso de adsorción.

Los resultados mostraron que el tratamiento fisicoquímico con el uso del CAG como adsorbente, es una adecuada opción tecnológica para la eliminación del MTBE y benceno del agua subterránea.

**ABSTRACT**

In order to obtain fuel with an adequate octane number and to avoid having environmental risks, oxygenate additives were added to the gasoline. MTBE (methyl tertiary butyl ether) is a fuel additive used as a replacement for lead. This substance is apparently toxic and its presence in contaminated groundwater is generally accompanied with benzene (a compound of the gasoline catalogued like carcinogenic substance). Mexico has not regulated the permissible concentration level for MTBE in water, but has regulated the maximum limit of benzene in water for human beings use and consume toward the Mexican Standard NOM-127-SSA1-1994 (2000 version). In various studies developed all over the country have been reported cases of polluted water sources with hydrocarbures and MTBE.

In this work, a column technique was evaluated in order to eliminate MTBE and benzene from groundwater toward the experimentation with two adsorbents. The first one granular activated carbon (GAC), Filtrasob 400, and the second one, an anion exchange resin (AER), Dowex Monosphere 550 UPW, both packed in columns operated at a retention time of 4 hours, with an effluent flow rate of 37 mL/min, and a volume of contaminated water of 9 L with concentrations of maximum solubility of MTBE and benzene. The principal goal of the study was to establish the efficiency and retention capacity of the two adsorbents as a physicochemical treatment option to remove both substances from groundwater.

The GAC presented higher retention under operation conditions. It reached for the MTBE a breakthrough time after 2h 30 min, with a saturation time started at 3h 30 min until 4 h 14 min. The system treated (at 50% of the adsorbent capacity) 25mL of water per gram of adsorbent and a total water volume of 6700mL. The CAG was very efficient with benzene, because after 10 minutes it was totally adsorbed. The performance of the RIA was inferior compared to the CAG. For the benzene the breakthrough time was after 30 min and saturation after 2 h 30 min, with a volume of treated water of 1,055 mL and 4.06 mL/g of the AER. It was impossible to establish breakthrough and saturation times for MTBE, because the performance was different from the adsorption process.

The results showed that the physicochemical treatment with the use of GAC like adsorbent is an adequate technological option for the removal of MTBE and benzene from groundwater.

## CONTENIDO

	<i>Página</i>
RESUMEN	
LISTA DE TABLAS	IV
LISTA DE FIGURAS	VI
INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	3
2. JUSTIFICACIÓN	5
3. OBJETIVOS	6
3.1 Objetivo general	6
3.2 Objetivo específico	6
4. MARCO TEÓRICO	7
4.1 Generalidades del MTBE	7
4.1.1 <i>Características fisicoquímicas del MTBE</i>	7
4.1.2 <i>Efectos del MTBE a la salud humana</i>	9
4.1.3 <i>Contaminación de aguas subterráneas con MTBE</i>	10
4.2 Generalidades del benceno	11
4.2.1 <i>Características fisicoquímicas del benceno</i>	11
4.2.2 <i>Uso</i>	12
4.2.3 <i>Efectos del benceno a la salud humana</i>	12
4.2.4 <i>Contaminación de agua subterráneas con benceno</i>	13
4.2.5 <i>Generalidades de la contaminación de las aguas subterráneas</i>	14
4.3 Acciones preventivas y de remediación	17
4.3.1 <i>Tratamientos biológicos</i>	18
4.3.2 <i>Tratamientos fisicoquímicos</i>	19
4.4 Procesos de adsorción	23
4.4.1 <i>Factores que influyen en la capacidad de adsorción</i>	24

4.4.2	Relaciones de equilibrio	27
4.4.3	Isoterma de adsorción	28
4.4.3.1	<i>Utilidad de las curvas</i>	29
4.4.3.2	<i>Interpretación de las curvas de adsorción</i>	29
4.4.3.3	<i>Modelos de curvas</i>	30
4.4.4	<i>Cinética de la adsorción en una columna</i>	34
4.4.5	<i>Intercambio iónico</i>	34
4.4.5.1	<i>Antecedentes</i>	34
4.4.5.2	<i>Reacción de intercambio iónico</i>	36
4.4.5.3	<i>Mecanismo de intercambio iónico</i>	36
4.4.5.4	<i>Factores que influyen en el intercambio</i>	37
4.5	<b>Adsorbentes</b>	38
4.5.1	<i>Carbón activado</i>	38
4.5.1.1	<i>Características de adsorción en carbón activado</i>	39
4.5.2	<i>Resina de intercambio iónico</i>	40
4.5.2.1	<i>Principales tipos de resina</i>	41
4.5.2.2	<i>Propiedades fisicoquímicas de la resina</i>	43
5.	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	45
5.1	<b>Elección del tratamiento</b>	45
5.2	<b>Definición del tipo de gasolina a usar en el experimento</b>	45
5.3	<b>Definición del tipo de carbón activado y resina a usar</b>	46
5.4	<b>Diseño y fabricación de las columnas</b>	47
5.5	<b>Definición de la concentración de MTBE por aplicar en la columna</b>	48
5.6	<b>Análisis de benceno y MTBE en agua</b>	49
5.7	<b>Curvas de adsorción</b>	49
5.8	<b>Empaque de la columna</b>	51
5.9	<b>Cinética de adsorción</b>	52
5.10	<b>Puesta en marcha de la columna</b>	52
6.	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	55
6.1	<b>Gasolina utilizada en el estudio</b>	55
6.2	<b>Curvas de adsorción</b>	56

6.2.1	<i>Análisis de las curvas de adsorción</i>	69
6.2.1.1	<i>Capacidades de adsorción</i>	72
6.2.1.2	<i>Eficiencias de adsorción</i>	73
6.2.2	<i>Análisis de los adsorbentes</i>	76
6.3	<b>Concentración de MTBE y benceno aplicadas en la columna</b>	76
6.4	<b>Cinética de adsorción</b>	77
6.5	<b>Puesta en marcha de la columna</b>	78
6.5.1	<i>Corridas de la columna</i>	79
6.5.1.1	<i>Primera corrida de la columna (CAG): alimentación manual</i>	79
6.5.1.2	<i>Segunda corrida de la columna (CAG): alimentación manual</i>	83
6.5.1.3	<i>Tercera corrida de la columna (CAG): alimentación por bombeo</i>	84
6.5.1.4	<i>Primera corrida de la columna (RIA): alimentación por bombeo</i>	87
6.5.2	<i>Curvas de Ruptura</i>	88
6.5.2.1	<i>Curvas de Ruptura con CAG</i>	91
6.5.2.2	<i>Curvas de Ruptura con RIA</i>	96
	<b>CONCLUSIONES</b>	98
	<b>RECOMENDACIONES</b>	100
	<b>COMENTARIOS FINALES</b>	101
	<b>REFERENCIAS</b>	103
ANEXO 1	<b>CARACTERÍSTICAS DE LOS ADSORBENTES</b>	107
ANEXO 2	<b>CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE MTBE Y BENCENO EN EL AGUA DE EXPERIMENTACIÓN</b>	110
ANEXO 3	<b>CURVAS DE ADSORCIÓN DE LAS TRES PRUEBAS QUE FUERON DESCARTADAS</b>	113
ANEXO 4	<b>CÁLCULOS DE MTBE Y BENCENO RETENIDOS CON CAG (dosis 2 g )</b>	115

## LISTA DE TABLAS

<i>Tabla</i>	<i>Descripción</i>	<i>Página</i>
<b>1.1</b>	Propiedades típicas de los oxigenantes adicionados a la gasolina	4
<b>4.1</b>	Características fisicoquímicas del MTBE y del benceno	7
<b>4.2</b>	Técnicas para eliminación de MTBE en el agua	21
<b>4.3</b>	Técnicas para eliminación del benceno en el agua	22
<b>4.4</b>	Clasificación de las principales resinas de intercambio iónico	41
<b>6.1</b>	Contenido de MTBE e hidrocarburos volátiles en las gasolinas Premium y Magna	55
<b>6.2</b>	Solubilidad máxima del MTBE en el agua y otros compuestos orgánicos volátiles	56
<b>6.3</b>	Curva de adsorción CAG. Resultados de benceno y MTBE. Tercera, cuarta y quinta prueba	58
<b>6.4</b>	Curva de adsorción RIA. Resultados de benceno y MTBE. Tercera, cuarta y quinta prueba	59
<b>6.5</b>	Comparación de los resultados de las Curvas de Adsorción	60
<b>6.6</b>	Diferencia entre las concentraciones de control y control agitado de las pruebas de curvas de adsorción	61
<b>6.7</b>	Promedio y desviación estándar de las curvas de adsorción para el benceno y MTBE con el CAG	61
<b>6.8</b>	Promedio y desviación estándar de las curvas de adsorción para el benceno y MTBE con la RIA	63
<b>6.9</b>	Promedio de las concentraciones máximas de solubilidad para el MTBE y benceno	68
<b>6.10</b>	Isoterma de Freundlich	69
<b>6.11</b>	Isoterma de Langmuir	70
<b>6.12</b>	Constantes de adsorción de las curvas seleccionadas	73
<b>6.13</b>	Cantidades adsorbidas (mg)	74
<b>6.14</b>	Eficiencias de adsorción de las cantidades máximas y mínimas en las curvas de adsorción	74
<b>6.15</b>	Cinética de adsorción	78
<b>6.16</b>	Primera corrida de la columna con CAG: alimentación manual	79

<b>6.17</b>	Adsorción en la primera corrida de la columna con CAG	80
<b>6.18</b>	Resultados de concentración de la mezcla total (9 L) y de una mezcla en el embudo de separación	81
<b>6.19</b>	Resultados de concentración de agua contaminada de cinco embudos de separación de un total de ocho, para obtener 9 L aproximadamente	82
<b>6.20</b>	Segunda corrida de la columna con CAG: alimentación manual	84
<b>6.21</b>	Adsorción en la segunda corrida de la columna con CAG	84
<b>6.22</b>	Tercera corrida de la columna con CAG: alimentación por bombeo	85
<b>6.23</b>	Adsorción en la tercera corrida de la columna con CAG	85
<b>6.24</b>	Primera corrida con RIA: alimentación por bombeo	87
<b>6.25</b>	Adsorción en la corrida de la columna con RIA	88
<b>6.26</b>	Resumen de resultados de concentración y eficiencias de adsorción en las tres corridas en columna con CAG	89
<b>6.27</b>	Resumen de resultados de concentración y eficiencias de adsorción en la corrida en columna con RIA	89
<b>A1.1</b>	Características del carbón activado granular (CAG)	108
<b>A1.2</b>	Análisis BET	108
<b>A1.3</b>	Característica de la resina aniónica	109
<b>A3.1</b>	Resultados de las tres primeras curvas de adsorción realizadas	114

**LISTA DE FIGURAS**

<i><b>Figura</b></i>	<i><b>Descripción</b></i>	<i><b>Página</b></i>
<b>4.1</b>	Estructura química del MTBE	7
<b>4.2</b>	Estructura química del benceno	11
<b>4.3</b>	Curva de adsorción típica	28
<b>4.4</b>	Cinética de adsorción	33
<b>5.1</b>	Columnas experimentales	47
<b>5.2</b>	Obtención del agua contaminada	48
<b>5.3</b>	Procedimiento de obtención de muestras para curvas de adsorción	50
<b>5.4</b>	Pruebas en columnas	54
<b>6.1</b>	Concentración remanente vs. dosis de las curvas de adsorción para el benceno con el CAG	62
<b>6.2</b>	Promedio y desviación estándar de las curvas del benceno con el CAG	62
<b>6.3</b>	Concentración remanente vs. dosis de las curvas de adsorción para el MTBE con el CAG	62
<b>6.4</b>	Promedio y desviación estándar de las curvas del MTBE con el CAG	62
<b>6.5</b>	Concentración remanente vs. dosis de las curvas de adsorción para el benceno con la RIA	64
<b>6.6</b>	Promedio y desviación estándar de las curvas de benceno con la RIA	64
<b>6.7</b>	Concentración remanente vs. dosis de las curvas de adsorción para el MTBE con la RIA	64
<b>6.8</b>	Promedio y desviación estándar de las curvas del MTBE con la RIA	64
<b>6.9</b>	Curvas de adsorción del benceno con el CAG	65
<b>6.10</b>	Curvas de adsorción del benceno con la RIA	66
<b>6.11</b>	Promedio y desviación estándar del benceno con el CAG y RIA	66
<b>6.12</b>	Curvas de adsorción del MTBE con el CAG	67
<b>6.13</b>	Curvas de adsorción del MTBE con la RIA	67
<b>6.14</b>	Promedio y desviación estándar del MTBE con el CAG y RIA	67
<b>6.15</b>	Isoterma de adsorción de Langmuir para el benceno, CAG	71
<b>6.16</b>	Isoterma de adsorción de Langmuir para el MTBE, CAG	71

<b>6.17</b>	Isoterma de adsorción de Langmuir para el benceno. RIA	72
<b>6.18</b>	Isoterma de adsorción de Langmuir para el MTBE. RIA	72
<b>6.19</b>	Concentración de benceno en el agua contaminada	82
<b>6.20</b>	Concentración de MTBE en el agua contaminada	84
<b>6.21</b>	Concentración de MTBE en la primera corrida de la columna	86
<b>6.22</b>	Concentración de MTBE en la segunda corrida de la columna	86
<b>6.23</b>	Concentración de MTBE en la tercera corrida de la columna	87
<b>6.24</b>	Curvas de ruptura de las corridas de la columna con CAG. Benceno	90
<b>6.25</b>	Curvas de ruptura de las corridas de la columna con CAG. MTBE	90
<b>6.26</b>	Curvas de ruptura de la corrida de la columna con RIA	90
<b>6.27</b>	Volumen de agua tratada en las corridas con CAG	91
<b>6.28</b>	Agua tratada por gramo de carbón en las tres corridas con CAG	92
<b>6.29</b>	Volumen de agua tratada total y por gramo de adsorbente en la corrida de la columna con la RIA	96

## INTRODUCCIÓN

Toda actividad humana genera efecto sobre algún elemento del ambiente y a pesar de los grandes esfuerzos humanos por querer entender y replicar la dinámica natural, no se logra en su totalidad, lo cual trae como consecuencia efectos adversos sobre los recursos.

Tal es el caso de los combustibles, que para responder al desarrollo automotriz, requiere del uso de gasolinas con un índice de octano adecuado que evite la detonación del motor. Años anteriores, la manera de aumentar éste índice fue adicionando tetraetilo de plomo a la gasolina, el cual por serias afectaciones que provocó al aire, fue sustituido por otras sustancias. En los Estados Unidos, a partir de 1990 el gobierno promovió a través de sus Leyes (Air Act Amendments), el desarrollo y uso de oxigenantes en la gasolina diferentes del tetraetilo de plomo que permitieron el desarrollo de nuevas formulaciones, esto dio origen a las gasolinas de nueva generación (Davis & Powers,2000).

Entre los oxigenantes desarrollados y probados, el que presentó mayores ventajas por su facilidad de producción, aunado a su bajo costo y facilidad de mezclarse con la gasolina fue el MTBE (Lin *et al.*, 2002). Su uso se calificó como un éxito debido a la notable mejora en la calidad del aire, sin embargo, nunca se consideró en su momento, el efecto negativo que ocasionarían los posibles derrames o fugas de combustibles que afectan a las aguas subterráneas. En México a partir del 1 de octubre de 1996, se puso a la venta del público en general la primera gasolina tipo Magna; fue así como el MTBE a partir de esa fecha se empezó a incorporar en las gasolinas tipo Magna, años después apareció la gasolina Premium. A la fecha se ha avanzado en el conocimiento de la contaminación de suelos y se cuenta actualmente con instrumentos de prevención y control. Sin embargo, el entendimiento sobre el aspecto de contaminación de las aguas subterráneas es aún escaso y la reglamentación se ha manejado caso por caso, dadas las particularidades de cada sitio (Saval, comunicación personal).

A pesar de que no se ha comprobado que el MTBE tenga efectos nocivos a la salud humana, Estados Unidos ha dictaminado normas ambientales con límites máximos

permisibles muy estrictos, debido a que su presencia en el agua aún en bajas concentraciones lo hace perceptible al olfato y al paladar, situación que es motivo de rechazo y exigencia por parte de la sociedad.

Por otro lado, el benceno que es un hidrocarburo monoaromático típico de los combustibles destilados y especialmente de las gasolinas, presenta una solubilidad media pero se ha demostrado su efecto nocivo a la salud. En los Estados Unidos se considera carcinógeno a humanos por las vías de exposición de inhalación e ingestión, de ahí la necesidad de eliminarlo del agua que va a ser aprovechada con fines de uso y consumo humano.

Teniendo en cuenta que el MTBE por sus características de alta solubilidad (Davis & Powers, 2000; Saval, 2003) en el agua presenta un alto potencial de contaminación sobre las fuentes de abastecimiento de este recurso y que su presencia generalmente va asociada al benceno, se plantea esta investigación que pretende a través del desarrollo de una técnica de eliminación de MTBE y de benceno, contribuir a la mejora de la calidad del agua subterránea que ha sido contaminada por fugas o derrames de combustibles destilados.

## 1. ANTECEDENTES

La gasolina es un combustible destilado del petróleo, constituido por más de 120 hidrocarburos químicamente diferentes cuyos componentes básicos son: hidrógeno y carbono, todos ellos con un número de carbonos que oscilan entre 4 y 11, los cuales son:

- ☞ Parafínicos o saturados: cadenas en las que el enlace C-C es simple,
- ☞ Olefínicos : en los que existe algún enlace C-C múltiple,
- ☞ Nafténicos o cíclicos: las cadenas de enlaces C-C se cierran formando anillos,
- ☞ Aromáticos: formadas básicamente por anillos de enlaces C-C entre los cuales se conforma una estructura electrónica compleja que se extiende por todo el anillo.

Para que una gasolina rinda una verdadera efectividad como combustible y asegure el óptimo desempeño de un motor, debe poseer un nivel de octanaje. En el motor, al producirse una combustión violenta se provoca una explosión o detonación que por su intensidad puede causar daños serios al motor de un vehículo, principalmente cuando el octanaje es inadecuado. Si se utiliza una gasolina de menor número de octanaje que el adecuado, se produce un fenómeno denominado detonación o pre-encendido, que produce un efecto freno en el funcionamiento del motor y, debido a la presión y temperatura alcanzada en la combustión, puede llegar a perforar los pistones. Por lo que, para incrementar el número de octanos, se utilizó un componente químico denominado tetraetilo de plomo. Este producto, además de ser muy barato e incrementar espectacularmente el octanaje, tuvo serias implicaciones al aire que provocaron la implantación de medidas de anti-contaminación necesarias, haciendo obligatorio el uso del catalizador, cuya misión es hacer posible una reacción química para eliminar el monóxido de carbono y los óxidos nitrosos de los gases de escape. Pero aquí surgió el segundo inconveniente, el tetraetilo de plomo que hasta ese momento se había utilizado para incrementar el número de octano, estropeaba el catalizador rápidamente, por lo cual ya no podía ser utilizado para incrementar el índice de octano. Con base en lo anterior, las compañías petroleras, principalmente norteamericanas, empezaron de manera obligatoria a fabricar gasolina sin plomo y para incrementar el número de octano, recurrieron a la adición de otros aditivos conocidos como oxigenantes, que incrementan el octano en la

gasolina y mejoran la calidad del aire en áreas urbanas, con esto se logró una combustión completa pues se optimiza la oxidación durante la combustión.

La necesidad de adicionar oxigenantes a la gasolina, se dio por el desarrollo de dos programas, iniciados en 1990 en los Estados Unidos, donde la legislación (Air Act Amendments) dispuso su uso específicamente en los lugares donde las concentraciones de monóxido de carbono en el invierno, excedieran los límites permisibles de calidad de aire.

☞ Programa de Oxyfuel – Invierno: Implementado en 1992, donde se exigió el uso de oxigenantes en la gasolina en los meses de verano, ya que se presentaron niveles elevados de monóxido de carbono. La gasolina debe contener 2.7% de oxígeno por peso. El Etanol fue el primer oxigenante usado en el programa.

☞ Programa de gasolinas reformuladas (RFG): Desde 1995, la Clean Air Act Amendments dispuso reformular la gasolina en las ciudades donde existieran los más altos niveles de ozono, en un porcentaje mínimo del 2% de oxígeno por peso. Cerca del 30% de las ciudades que usan gasolina reformulada en un 87% adicionaban MTBE.

El estado de California fue el que más atención puso a estos programas. A partir de las fechas referidas inició el uso intensivo de oxigenantes en la gasolina, que son moléculas orgánicas que contienen uno o más átomos de oxígeno. El primer oxigenante fue alcohol y éter, incluyendo etanol, MTBE (metiliterbutiléter), ETBE (etiliterbutiléter) y TAME (teramilmetiléter). La Tabla 1.1 presenta algunas propiedades de los oxigenantes:

**Tabla 1.1** Propiedades típicas de los oxigenantes adicionados a la gasolina

CARACTERÍSTICAS	ETANOL	MTBE	ETBE	TAME
Fórmula química	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
% O <sub>2</sub> contenido por peso	34.73	18.15	15.66	15.66
Octano (R+M)/2	115	110	111	105
Presión de Vapor	18	8	4	1.5

Fuente: National Petroleum Council (1993)

El oxigenante de interés, teniendo en cuenta su amplio uso y afectación al medio ambiente fue el MTBE cuya presencia se da de manera simultánea con el benceno. El estudio de estas dos sustancias, partió de realizar una búsqueda bibliográfica compilada en el marco teórico que permitió conocer sus particularidades (incisos 4.1 y 4.2), así como definir los experimentos para conocer su comportamiento y las posibilidades de eliminación del agua (incisos 4.3, 4.4 y 4.5).

gasolina y mejoran la calidad del aire en áreas urbanas, con esto se logró una combustión completa pues se optimiza la oxidación durante la combustión.

La necesidad de adicionar oxigenantes a la gasolina, se dio por el desarrollo de dos programas, iniciados en 1990 en los Estados Unidos, donde la legislación (Air Act Amendments) dispuso su uso específicamente en los lugares donde las concentraciones de monóxido de carbono en el invierno, excedieran los límites permisibles de calidad de aire.

- Programa de Oxyfuel – Invierno: Implementado en 1992, donde se exigió el uso de oxigenantes en la gasolina en los meses de verano, ya que se presentaron niveles elevados de monóxido de carbono. La gasolina debe contener 2.7% de oxígeno por peso. El Etanol fue el primer oxigenante usado en el programa.
- Programa de gasolinas reformuladas (RFG): Desde 1995, la Clean Air Act Amendments dispuso reformular la gasolina en las ciudades donde existieran los más altos niveles de ozono, en un porcentaje mínimo del 2% de oxígeno por peso. Cerca del 30% de las ciudades que usan gasolina reformulada en un 87% adicionaban MTBE.

El estado de California fue el que más atención puso a estos programas. A partir de las fechas referidas inició el uso intensivo de oxigenantes en la gasolina, que son moléculas orgánicas que contienen uno o más átomos de oxígeno. El primer oxigenante fue alcohol y éter, incluyendo etanol, MTBE (metilterbutiléter), ETBE (etilterbutiléter) y TAME (teramilmetiléter). La tabla 1.1 presenta algunas propiedades de los oxigenantes:

**Tabla 1.1** Propiedades típicas de los oxigenantes adicionados a la gasolina

CARACTERÍSTICAS	ETANOL	MTBE	ETBE	TAME
Fórmula química	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH})_3\text{CCH}_2\text{OCH}_3$
% O <sub>2</sub> contenido por peso	34.73	18.15	15.66	15.66
Octano (R+M)/2	115	110	111	105
Presión de Vapor	18	8	4	1.5

Fuente: National Petroleum Council (1993)

## 2. JUSTIFICACIÓN

### 2.1 Justificación

Estudios de monitoreo y caracterización de acuíferos que se han realizado en México, han llevado a identificar hidrocarburos en agua subterránea siendo los más comunes MTBE y benceno por su parcial solubilidad en agua (Saval, S., comunicación personal; confidencialidad de estudios realizados por el Instituto de Ingeniería, UNAM). Teniendo en cuenta que el benceno es cancerígeno por las vías de exposición de ingestión e inhalación y que al MTBE se le ha considerado peligroso a la salud humana, se decidió realizar este proyecto que tiene la intención de integrar los conocimientos actuales teóricos y realizar experimentación, enfocada a estudiar un comportamiento y aplicar una estrategia de eliminación a nivel laboratorio.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo general

- ✎ Estudiar a nivel de laboratorio una técnica para la eliminación de MTBE y benceno presentes en el agua subterránea.

#### 3.2 Objetivos específicos

- ✎ Elegir una técnica sencilla y económica aplicable en México, a través de una revisión bibliográfica de las técnicas de saneamiento de agua subterránea contaminada con MTBE y benceno.
- ✎ Probar la técnica elegida utilizando agua contaminada con gasolina simulando un caso real.

## 4. MARCO TEÓRICO

### 4.1 Generalidades del MTBE

#### 4.1.1 Características fisicoquímicas del MTBE

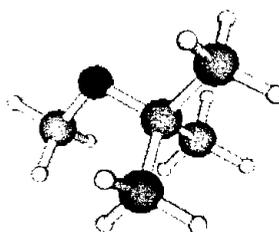
El MTBE (metilterbutiléter), es un compuesto orgánico volátil (COV) sintetizado por la reacción química entre metanol e isobutano. Sus características químicas se resumen en la siguiente Tabla y se presentan de manera comparativa con las del benceno teniendo en cuenta que la presencia de ambos se da de manera simultánea.

**Tabla 4.1** Características fisicoquímicas del MTBE y del benceno

PROPIEDADES	MTBE	BENCENO
Peso molecular (g/mol)	88.15	78.1
Solubilidad (mg/L)	48,000–51,000	1,750
Presión de vapor (mm de Hg )	249	95.2
Constante de la Ley de Henry (adimensional)	0.0238	0.2290
Coefficiente distribución Octanol/Agua $K_{ow}$ (adimensional)	1.08	1.77
Coefficiente de Sorción en suelo ( $cm^3/s$ )	12	59
Coefficiente de dispersión en agua ( $cm^2/s$ )	0.0000940	0.0000098
Coefficiente de dispersión en aire ( $cm^2/s$ )	0.079	0.088

Fuente: Saval, 2003

La estructura química del MTBE como imagen en el espacio es la siguiente:



**Figura 4.1** Estructura química del MTBE

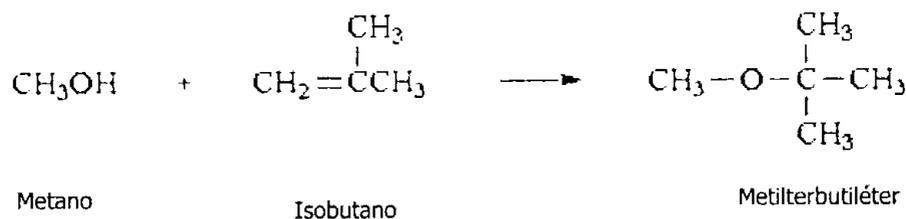
Químicamente está conformado por un átomo de carbono del grupo metil ( $CH_3$ ) y el otro es un átomo central del grupo butil terciario ( $C(CH_3)_3$ ), unidos ambos a un átomo de oxígeno (U.S. EPA, 2004).

### **Comportamiento del MTBE**

El MTBE se enlaza con sus átomos mediante enlaces covalentes, donde el elemento más electronegativo atrae al par electrónico con más fuerza que el elemento menos electronegativo. Por ubicación en la tabla periódica, el oxígeno es más electronegativo que el carbono y el hidrógeno, por lo tanto el oxígeno refleja una mayor capacidad para atraer electrones. Cuando los átomos implicados son diferentes con un enlace covalente, los electrones del enlace se distribuyen de manera desigual y resulta un enlace polar. El átomo con mayor atracción electrónica en un enlace polar adquiere una ligera carga negativa y el átomo más débil, una ligera carga positiva, denominadas  $\delta^-$  (delta), que representa la naturaleza parcial de la carga. Es así como el MTBE, debido a la presencia de diferentes electronegatividades, motivada por el grupo (éter), presenta una interacción dipolo-dipolo donde el  $\delta^-$  correspondiente genera atracción hacia el extremo  $\delta^+$  de la otra molécula polar, en este caso el carbono (Morrison, 1970; Neckers & Doyle, 1980).

Una de las características especiales que presenta el MTBE, es su gran solubilidad en agua muy superior a la de los hidrocarburos aromáticos de la gasolina (Davis & Powers, 2000). Dada la disposición del grupo éter en su molécula, que le confiere un "momento dipolo" debido al par de electrones que están asociados al átomo de oxígeno, facilita la atracción de las moléculas al agua (Jacobs *et al.*, 2001; Lesser *et al.*, 2002a). Esta naturaleza dificulta la remoción efectiva del MTBE en el agua (Davis & Powers, 2000). Otra propiedad especial, es su baja afinidad por el carbono orgánico, por lo que prácticamente no se retiene en la materia orgánica del suelo.

El MTBE se produce por síntesis química a partir del metanol y del isobutano (2 metil, 1 propeno). El teramiléter (TAME) es un producto secundario.



Muchos estudios indican que el MTBE no se degrada con facilidad bajo varias condiciones naturales, y que su movimiento en el agua subterránea se da conjuntamente con el flujo de ésta, lo cual explica por qué crecen tan rápidamente las manchas de contaminación en los acuíferos.

#### **4.1.2 Efectos del MTBE a la salud humana**

No hay estudios del efecto carcinógeno del MTBE en humanos; sin embargo las pruebas experimentales desarrolladas en ratas y ratones por la vía de exposición y de inhalación, así como también por la vía de ingestión, demuestran que el MTBE es carcinógeno con resultados de tumores en múltiples órganos (National Science and Technology Council, 1997). Por tal razón se ha concluido que el uso del MTBE como aditivo oxigenante en la gasolina constituye una inminente amenaza a la salud pública. Ejemplo de ello en Estados Unidos, después de la introducción de MTBE a la gasolina, los residentes presentaron quejas por problemas como dolores de cabeza, irritación en los ojos, náuseas y mareos (Jacobs *et al.*, 2001).

Por lo expuesto en el inciso anterior, la EPA concluyó que los datos existentes no son suficientes para estimar el riesgo potencial a la salud humana en bajos niveles de exposición en agua potable; sin embargo, considera al MTBE como un potencial contaminante carcinógeno, definiendo un intervalo de concentración en agua entre 0.020 y 0.040 mg/L, cuya existencia presume la probabilidad de un pequeño riesgo a la salud; sin embargo, algunas ciudades de los Estados Unidos han dispuesto estándares que oscilan entre 0.013 a 0.070 mg/L, mientras que en California el valor de referencia es de 0 mg/L.

En México aún no está reglamentado el nivel de concentración máximo permisible de MTBE en el agua.

#### ***4.1.3 Contaminación de aguas subterráneas con MTBE***

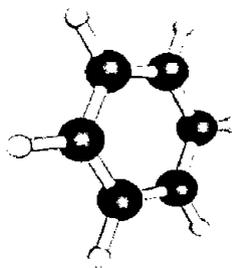
Al ser el MTBE un aditivo de la gasolina, la principal fuente de contaminación está en la fabricación y formulación de las gasolinas, además de las actividades de transporte, almacenamiento, distribución y venta. En las actividades de transporte, se presentan riesgos por derrames y fugas, como también en los sitios de comercialización y almacenamiento por no contar con dispositivos adecuados para el control de derrames al suelo (National Science and Technology Council, 1997).

La concentración de MTBE en el aire puede cambiar debido al aumento o disminución del uso de gasolina oxigenada, lo cual afecta el nivel de MTBE en la precipitación llegando al recurso de agua superficial y subterráneo. Se cree que las fuentes importantes para la entrada de MTBE al ciclo hidrológico pueden ser las emisiones vehiculares y evaporación en las estaciones de gasolina al abastecer el combustible tanto en los vehículos como en los tanques de almacenamiento (National Science and Technology Council, 1997).

## 4.2. Generalidades del benceno

### 4.2.1 Características fisicoquímicas del benceno

El benceno es un líquido incoloro, volátil y de olor característico. Es el ejemplo básico de toda una familia de compuestos orgánicos denominados hidrocarburos aromáticos. Es parte constitutiva del petróleo crudo de los combustibles destilados y se obtiene a nivel industrial como benceno puro. Es un componente típico de combustibles ligeros y de fracción media, su preparación se incrementa a través de la refinación del petróleo. Sus características químicas se presentaron en la Tabla 4.1 de manera comparativa con las del MTBE.



**Figura 4.2** Estructura química del benceno

La molécula de benceno pertenece a los compuestos que se denominan serie aromática, que hace referencia a una estructura compuesta por seis átomos de carbono que se enlazan entre sí formando un anillo hexagonal, cada uno de los cuales se encuentra unido a un átomo de hidrógeno. Los hidrocarburos aromáticos se caracterizan por su tendencia a la sustitución iónica (Morrison, 1970).

El benceno es una molécula plana, con todos los carbonos e hidrógenos ubicados en el mismo plano, cuyos enlaces carbono-carbono son iguales y de una longitud intermedia entre uniones simples y dobles. Además, es una molécula muy simétrica, con todos los carbonos en los vértices de un hexágono regular; cada ángulo mide  $120^\circ$ . Cada orbital de

enlace es cilíndricamente simétrico alrededor de la línea de unión de los núcleos atómicos por lo que estas uniones se designan como enlaces  $\delta$  (Neckers & Doyle, 1980).

El benceno es menos soluble en agua que el MTBE; pero con respecto a los hidrocarburos aromáticos es el que presenta la mayor solubilidad, circunstancia que asegura la presencia simultánea del benceno con el MTBE. Además presenta una alta volatilidad reflejada por la constante de la Ley de Henry y con base en la Tabla 4.1, se puede asumir su tendencia a retenerse en el suelo más que el MTBE según su coeficiente de porción (Saval, 2003).

#### **4.2.2 Uso**

En la industria petroquímica, el benceno puro es la base más importante para los productos aromáticos intermedios, así como para los compuestos del grupo de los cicloalifáticos. Es la materia prima para la fabricación de plástico, caucho sintético, colorantes, pinturas, barnices, resinas, ingredientes de algunos detergentes y plaguicidas (ASTDR, 1997).

#### **4.2.3 Efectos del benceno a la salud humana**

Según la concentración y duración de la exposición, la inhalación de vapores de benceno puede provocar trastornos en el sistema nervioso central que se manifiestan en mareos, dolores de cabeza, náuseas, somnolencia, perturbaciones psíquicas con estados de excitación y convulsión que finalizan en desvanecimiento y parálisis del centro respiratorio. El benceno líquido irrita la piel y las mucosas. La exposición crónica afecta a la médula ósea y puede causar una disminución en el número de glóbulos rojos lo que conduce a anemia (ATSDR, 1997). Otra ruta de exposición es la ingestión de agua contaminada que se manifiesta en ardor en las mucosas, esófago y estómago. Náuseas, vómito, diarrea, shock o colapso (International Chemical Safety Cards, 1994).

Por todo lo anterior, el Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos de Norteamérica ha determinado que el benceno es un reconocido carcinógeno a seres

humanos. La exposición de larga duración a altos niveles de benceno puede producir leucemia (ATSDR, 1997).

La EPA ha establecido un límite permisible máximo en agua potable de 0.005 mg/L, mientras que a nivel ocupacional, la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional también de los Estados Unidos de Norteamérica establece un límite máximo de exposición en el aire del lugar de trabajo de 1 ppm en una jornada de 8 horas, 40 horas semanales (ATSDR, 1997).

En México la norma NOM-127-SSA1-1994 (modificación 2000), "Agua para uso y consumo humano", define límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización, estableciendo para el benceno un límite máximo permisible de 0.01 mg/L.

#### **4.2.4 Contaminación de aguas subterráneas con benceno**

Las fuentes de emisión de benceno a la atmósfera son los vehículos con motor de combustión interna, calderas, incineradores, refinerías, industria química y con respecto al recurso agua, la contaminación se da en los depósitos de combustibles y las estaciones de servicio (gasolineras), al presentarse fugas y derrames.

Debido a su extrema volatilidad, los estratos superiores de un suelo contaminado pierden considerables cantidades de benceno, la que va a la atmósfera. En estratos más profundos del suelo, el benceno es relativamente móvil y puede infiltrarse, arrastrado por el agua, hasta las capas subterráneas.

En el aire, el benceno es un moderado generador de *smog*. Reacciona rápidamente con radicales oxhidrilos, de cuya concentración depende su permanencia en la atmósfera, la que oscila entre unas horas y varios días. El efecto de "deslave" al ser arrastrado por las precipitaciones sólo lo elimina transitoriamente de la atmósfera, puesto que vuelve a evaporarse rápidamente de las superficies en que se deposita, ya sean éstas acuáticas o terrestres (ATSDR, 1997).

#### ***4.2.5 Generalidades de la contaminación de las aguas subterráneas***

La existencia en el subsuelo de la zona no saturada, constituye la primera defensa natural contra la contaminación del agua subterránea, ya que actúa como filtro. Ésta, retarda y atenúa la llegada de los contaminantes al agua subterránea, pero su acción no siempre es suficiente porque no todos los contaminantes resultan ser depurables; es por esto que una vez que la contaminación se hace perceptible, es necesario tomar medidas que inician con un detallado análisis que considere los siguientes aspectos (Custodio & Llamas, 1975; Canter & Knox, 1985):

1. Identificación de las fuentes o causas que originan los problemas de contaminación. Para el caso del estudio, las actividades encaminadas a la producción, almacenamiento y transporte de combustibles, especialmente ligeros.
2. Estudio de las características del suelo que definen la llegada y transporte del contaminante hacia el agua subterránea, como son: mineralogía, permeabilidad, porosidad, litología, textura, homogeneidad, contenido de carbono orgánico, tamaño de partícula.
3. Definición del mecanismo de introducción de los contaminantes en el acuífero, ya que se puede predecir el tipo de proceso natural al que podría ser sometido el contaminante para propiciar una degradación por fenómenos físicos, químicos y biológicos.
4. Estudio de las propiedades químicas del contaminante, que determinan su comportamiento en el agua subterránea.
5. Definición de los métodos de lucha contra la contaminación, teniendo en cuenta las variables mencionadas anteriormente, junto con un análisis de viabilidad técnica y económica, de la opción de descontaminación elegida.

Para plantear alguna solución al problema de contaminación, es importante conocer los procesos que propician la degradación de los contaminantes tanto en la zona no saturada como en la saturada, los cuales, se describen a continuación (Custodio & Lamas, 1975):

En la zona no saturada el movimiento de agua es generalmente lento y restringido a los poros más pequeños con una superficie específica grande, la condición bioquímica es normalmente aerobia y frecuentemente neutra alcalina. Esto resulta en un potencial considerable para:

- ↪ La interceptación, sorción y eliminación de microorganismos patógenos.
- ↪ Atenuación de metales pesados y otras sustancias químicas inorgánicas, mediante precipitación (como carbonatos, sulfuros o hidróxidos), sorción o intercambio de iones.
- ↪ La sorción y la biodegradación de muchos hidrocarburos y compuestos orgánicos naturales y sintéticos.

Una vez que el contaminante penetra a la zona saturada, se desarrollan procesos que limitan la contaminación. Entre ellos se destacan:

- ↪ Acción de filtración mecánica: se desarrolla sobre las partículas en suspensión, limos y arcillas. La acción es más energética cuanto menor es el tamaño medio de los poros y más uniforme es su distribución.
- ↪ Acciones de Oxidación - Reducción: se realizan durante la infiltración principalmente en la zona no saturada, y en la zona saturada en presencia de oxígeno.
- ↪ Adsorción y absorción por el suelo que puede retener materiales contaminantes, en especial los de gran tamaño. Esta retención responde a espacios temporales (reducción de circulación) o permanentes. La capacidad de retención supone un límite y un tiempo de permanencia, es decir que si el compuesto retenido no se descompone por diferentes acciones (fenómenos purificadores, oxidación, acción bacteriana, intercambio iónico), el suelo sólo admite una proporción del mismo.
- ↪ Procesos Bioquímicos: se desarrolla en medio saturados y no saturados, siendo más intensa en los no saturados. Este proceso está ligado a los de oxidación - reducción y a los de biodegradación de muchos compuestos orgánicos.
- ↪ Intercambio de gases: en procesos bioquímicos se expiden gases, dependiendo del tipo de contaminante de la descomposición efectuada y las reacciones específicas ocurridas.

En el acuífero, las sustancias contaminantes se dibujan como una forma de atenuación natural ocasionada por la acción de los procesos de transporte que son los siguientes (Custodio & Llamas, 1975; Bedient *et al.*, 1994):

- ↻ Advección: movimiento de contaminantes promovido por el flujo de agua subterránea a través de los poros del suelo.
- ↻ Difusión: proceso de transporte de masa molecular en el cual el soluto se mueve de las áreas de mayor concentración, a las áreas de menor concentración.
- ↻ Dispersión: son procesos de mezclado que ocurren de manera natural causados por la heterogeneidad en el medio que crea variaciones en la velocidad y dirección del flujo subterráneo (Bedient *et al.*, 1994).

### 4.3 Acciones preventivas y de remediación

Teniendo en cuenta las fuentes de contaminación por MTBE y benceno sobre el recurso de agua subterránea, se han desarrollado acciones preventivas cuya finalidad es reducir y evitar cualquier contaminación, al igual que acciones correctivas que pretenden reducir los niveles de contaminación, una vez que se haya contaminado el recurso.

#### ***Acciones preventivas***

- ↻ Frente al almacenamiento de gasolina en tanques subterráneos, la EPA (1998) desarrolló regulaciones técnicas para prevenir las fugas debido a varios factores como: un inadecuado almacenamiento del combustible, errores en la instalación y fallas de los equipos. Al igual, se está trabajando en los procedimientos para detectar fugas y lo referente a un estándar de almacenamiento (protección de la corrosión, campos de llenado, entre otros). En México también se está trabajando en el mismo sentido.
- ↻ Asistencia técnica e inspecciones continuas a las diversas instalaciones de almacenamiento y distribución del combustible.
- ↻ Regulación de tuberías de gasolina a través de programas de seguridad.
- ↻ Bombeo controlado.

#### ***Acciones de remediación***

La remediación de acuíferos incluye todas las técnicas orientadas a recuperar o mejorar la calidad del agua subterránea, que ha sufrido procesos de contaminación química, orgánica o microbiana. Para el caso de acuíferos, la remediación se puede dar a través de técnicas en el sitio y técnicas sobre el sitio (American Petroleum Institute, 1998; EPA, 1998; Charbeneau *at al.*, 1992).

#### ***Técnicas sobre el sitio***

Involucran la extracción del agua subterránea contaminada, su tratamiento en superficie, y su posterior reinyección. El agua es tratada en superficie, tal como si

fuera agua superficial, para ser reinyectada en pozos que se localicen "agua arriba", de tal manera que no se mezcle con el agua subterránea contaminada. Estas fueron las primeras técnicas de remediación, sin embargo, los grandes volúmenes de agua a tratar explican los costos altos en que se incurre con esta opción.

### ***Técnicas en el sitio***

Se efectúa el tratamiento en el acuífero mismo, sin extraer el agua. Ejemplo de éstas es la inyección controlada de ozono en forma de microburbujas. Estas técnicas pueden ser consideradas sólo en casos donde los contaminantes son conocidos y los niveles y extensión del contaminante en el agua del acuífero son definidos (Canter & Knox, 1985)

Específicamente para disminuir la concentración del MTBE y Benceno en el agua, se han desarrollado procesos físicoquímicos y/o biológicos. Las Tablas 4.2 y 4.3 presentan las diferentes técnicas para eliminar el MTBE y Benceno, respectivamente, las cuales son descritas a continuación:

#### ***4.3.1 Tratamientos biológicos***

Son aplicaciones de la biotecnología ambiental en las que se desarrollan cepas de microorganismos capaces de degradar un contaminante específico y propagarse bajo condiciones ambientales reinantes en el acuífero. Las cepas son inyectadas, de acuerdo con el patrón de flujo subterráneo. La selección del microorganismo o cultivo adecuado varía con el tipo de contaminante (EPA, 1998; American Petroleum Institute, 1998).

El diseño de un tratamiento biológico es llevado a cabo haciendo uso de un modelo cinético, que tiene que encontrar suficiente cantidad de variables de las constantes biocinéticas y concluir qué modelos actúan sobre qué tipo de contaminantes (EPA, 1998; American Petroleum Institute, 1998).

#### 4.3.2 Tratamientos fisicoquímicos

1. Procesos de Oxidación (AOP- Advanced oxidation processes): están basados en la generación de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) por luz ultravioleta, ozono o peróxido de hidrógeno. Son procesos potenciales degradadores del MTBE. Tienen como inconveniente que por la incompleta oxidación del ozono se pueden generar compuestos tóxicos. Por ejemplo, el resultado de un estudio de oxidación de MTBE por ozono, formó (TBE tertibutiléter) y TBA (terbutilalcohol), siendo éstos más tóxicos que el mismo MTBE, por lo tanto es necesario implementar tecnologías de ozono más eficientes y seguras (Keller *et al.*, 2000; National Science and Technology Council, 1997).
2. Adsorción: la adsorción ocurre cuando una molécula orgánica alcanza la superficie del carbón activado y queda atrapada por fuerzas físicas o químicas. La cantidad de compuestos que pueden ser adsorbidos se encuentran determinados por un balance entre las fuerzas que guardan la composición en solución y las fuerzas que atraen la composición de la superficie del carbono. Algunos de los factores que afectan este balance son los siguientes (Hassler, 1941; Ruthven, 1984; Motoyuki, 1990):
  - ↪ La adsorción se incrementa cuando la solubilidad decrece.
  - ↪ El pH afecta la capacidad de adsorción.
  - ↪ La capacidad de adsorción aumenta con el incremento de temperatura.

Para aplicar un proceso de adsorción, se acostumbra emplear columnas o grupos de éstas. Esta técnica es muy utilizada para retener hidrocarburos.

La adsorción en sólidos es generalmente considerada como una de las más efectivas tecnologías disponibles y es caracterizada por un relativo costo bajo. (Annesini *et al.*, 2000), así como también por su simplicidad en equipos y materiales, operación estable y implementación fácil, debido a la amplia

disponibilidad comercial de productos (European Fuel Oxygenates Association, 2000).

3. Extracción de vapores del subsuelo (Soil Vapor Extraction), la cual remueve los contaminantes volátiles del subsuelo en la zona no saturada a través de la extracción de vapores que son atrapados por pozos cercanos a la fuente de contaminación, para ser tratados (comúnmente adsorción con carbón) antes de su descarga a la atmósfera (EPA, 2004).
4. Inyección de aire (Air stripping): grandes volúmenes de aire se inyectan al agua contaminada y al entrar en contacto con el contaminante transfieren una significativa fracción de COV's a la fase gaseosa mediante evaporación. Dependiendo de las normas locales de emisión de contaminantes al aire, se requerirá de un tratamiento adicional. Esta técnica sólo es apropiada en materiales porosos y homogéneos. Para tratar las emisiones de aire se dispone de los siguientes tratamientos: adsorción en carbón activado, oxidación catalítica, oxidación térmica, biofiltración y oxidación por UV, UV/ozono (Keller *et al.*, 2000).
5. Filtración en membranas de fibra hueca (HFM- Hollow Fiber Membranes) esta técnica representa una oportunidad para remover el MTBE y otros compuestos orgánicos. La fibra está elaborada de un polímero hidrofóbico de polietileno, que por ser porosa, permite el movimiento de las moléculas a través de la membrana, sumado a la adición de aire fuera de la fibra que retiene los COV's, las cuales pasan a la fase gaseosa, para ser removida por una gran variedad de procesos (Keller *et al.*, 2000). Ésta técnica en general, es considerada muy costosa (Shih *et al.*, 2003; Khan *et al.*, 1999 ).

Tabla 4.2 Técnicas para eliminación de MTBE del agua

TÉCNICA	PRINCIPIO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
<b>PROCESOS BIOLÓGICOS</b>			
Biorremediación	Uso de microorganismos para degradar contaminante	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No genera subproductos</li> <li>- Puede usar microorganismos nativos, reduciendo riesgos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baja eficiencia, lenta degradación, cuando ésta se logra                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Actualmente en investigación</li> <li>- Dificultad para aclimatar las bacterias</li> </ul> </li> <li>- Los microorganismos se pueden inhibir con metales pesados</li> <li>- Las bacterias pueden obstruir la circulación, actuando como tapones</li> </ul>
<b>PROCESOS FISICOQUÍMICOS</b>			
Air stripping (Inyección de aire)	Inyección de aire para volatilizar COVs.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta eficiencia</li> <li>- Flexible en campo</li> <li>- Disponible comercialmente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tecnología costosa, se requieren muchos pozos de inyección y extracción                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Es necesario tratar los gases de salida</li> </ul> </li> <li>- Aplicación únicamente en materiales permeables</li> <li>- Transferencia de contaminantes del aire al agua</li> </ul>
Adsorción	Retención de sustancias disueltas (adsorbatos) en la superficie de un sólido (adsorbente).	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tecnología simple</li> <li>- Alta eficiencia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desconocimiento en la eficiencia de adsorbentes                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Competencia de adsorbatos</li> <li>- Disposición final del adsorbente saturado</li> </ul> </li> </ul>
Procesos de Oxidación	Generación de $\text{OH}^\cdot$ para oxidar MTBE	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El MTBE es destruido</li> <li>- Reduce el uso de cloro para potabilizar el agua</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tecnología costosa                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Formación de tóxicos por oxidación incompleta                                     <ul style="list-style-type: none"> <li>- Requiere de un tratamiento para los gases de salida</li> </ul> </li> <li>- Altas cargas orgánicas reducen la eficiencia de remoción del MTBE</li> <li>- Bajos caudales de flujo limitan el uso de esta tecnología por los altos costos</li> <li>- Es necesaria más investigación sobre esta tecnología ya que en algunos casos hay formación de compuestos tóxicos</li> </ul> </li> </ul>
Filtración a través de membranas de fibra hueca	El agua pasa a través de una membrana que transfiere los COV, del agua al aire	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pequeños caudales de aire son requeridos para tratar la fase vapor</li> <li>- El agua y flujo de aire son controlados independientemente</li> <li>- Obtención de altas eficiencias</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Limitaciones económicas para tratar altos flujos                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Es necesario tratar los gases de salida</li> <li>- Limitaciones en campo</li> </ul> </li> </ul>

Fuente: adaptada de National Science and Technology Council, 1997; EPA, 1998; Keller *et al.*, 2000; Shih *et al.*, 2003; Khan *et al.*, 1999.

**Tabla 4.3** Técnicas para eliminación de benceno del agua

TÉCNICA	PRINCIPIO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
<b>PROCESOS BIOLÓGICOS</b>			
Biorremediación	Uso de microorganismos para degradar contaminantes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No genera subproductos</li> <li>- Completa biodegradación</li> <li>- Uso de microorganismos nativos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Actualmente en investigación</li> <li>- Poca experiencia de aplicación en agua subterránea</li> </ul>
<b>PROCESOS FÍSICOQUÍMICOS</b>			
Air stripping (Inyección de aire)	Inyección de aire para volatilizar COV <sub>s</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta eficiencia</li> <li>- Flexible en campo</li> <li>- Disponible comercialmente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tecnología costosa</li> <li>- Necesario tratar los aires de salida</li> <li>- Aplicación únicamente en materiales permeables</li> <li>- Transferencia de los contaminantes del agua al aire</li> </ul>
Adsorción	Retención de sustancias disueltas (adsorbatos) en la superficie de un sólido (adsorbente).	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tecnología simple</li> <li>- Alta eficiencia</li> <li>- Relativo bajo costo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desconocimiento en la eficiencia de adsorbentes</li> <li>- Competencia de adsorbatos</li> </ul>

Fuente: adaptada de EPA, 1998; National Science and Technology Council, 1997

#### 4.4 Procesos de adsorción

Los fenómenos de adsorción se llevan a cabo en la mayor parte de sistemas naturales, físicos, biológicos y químicos. Este proceso es la retención de gases o sustancias disueltas (adsorbatos) en la superficie de un sólido (adsorbente).

En las operaciones de adsorción se emplean sólidos como carbón activado y resinas sintéticas que son usadas ampliamente en aplicaciones industriales y para tratamiento de aguas.

El mecanismo de adsorción se describe a continuación (Kookson, 1978):

- ↪ Transferencia del adsorbato de la fase en la que se encuentra hacia las proximidades de la superficie del adsorbente.
- ↪ Transferencia del adsorbato hacia la superficie del adsorbente.
- ↪ Difusión a los poros del adsorbente por un gradiente de concentración.
- ↪ Enlazamiento físico o químico del adsorbato a la superficie del adsorbente.

La adsorción en la superficie o interfase es el resultado de fuerzas de enlace entre átomos, iones o moléculas de un adsorbato en la superficie. Todas estas fuerzas tienen sus orígenes en interacciones electromagnéticas.

La retención se realiza por acción de dos tipos de fuerza (Noll *et al.*, 1992):

- ↪ Adsorción física: no se presenta un intercambio de electrones entre adsorbente y adsorbato, lo que permite que el proceso sea reversible, interviniendo las fuerzas de Van der Waals con una energía baja ( $< 40$  kJ/mol).
- ↪ Adsorción química: es un proceso específico que ocurre únicamente si el adsorbato es capaz de formar un enlace químico con el adsorbente. Es un proceso irreversible por

cuanto se presentan modificaciones en las estructuras químicas del adsorbente y adsorbato. La energía es más elevada ( $>40$  kJ/mol).

En carbón activado, el mecanismo de adsorción es una combinación de la adsorción física y química, mientras que en los polímeros sintéticos la adsorción física es la única que ocurre (Slejko, 1985).

#### ***4.4.1 Factores que influyen en la capacidad de adsorción***

Las pruebas de adsorción presentan cierto número de factores que pueden afectar el diseño final de los procesos. Tres factores, que tienen un particular impacto en el diseño experimental son: características del adsorbente, características del adsorbato y características de la solución. Los cuales se mencionan a continuación (Slejko, 1985):

- ***Características del adsorbente***

Las propiedades químicas y físicas del adsorbente para remover un material en solución son esencialmente importantes.

Las propiedades químicas incluyen: grado de ionización de la superficie del adsorbente, tipos de grupos funcionales los cuales se encuentran presentes en el adsorbente y el grado en el cual estas propiedades podrían cambiar por contacto con la solución.

Las propiedades físicas incluyen: área superficial, tamaño y distribución del poro en las partículas. Éstas afectan directamente el desempeño de la adsorción por determinar la cantidad de adsorbente disponible y el tamaño molecular al cual podría ser adsorbido.

A continuación se describe de qué manera, los factores físicos ejercen impacto en la adsorción (Slejko, 1985):

↪ Superficie total del absorbente: cuanto mayor sea esta superficie, mayor es el número de sitios disponibles para la adsorción

↪ Área de superficie: la capacidad de adsorción es proporcional al área de intercambio (la cual está determinada por el grado de activación del adsorbente)

↪ Tamaño del poro: la distribución correcta de los tamaños de los poros es necesaria para facilitar el proceso de adsorción al proveer sitios de adsorción: (mayor o menor tamaño), poros finos y canales apropiados para el transporte del adsorbato. Las partículas más pequeñas (3 mm aproximadamente) proveen una tasa de adsorción más rápida

- ***Características del adsorbato***

El adsorbato deberá contener las siguientes características (Slejko, 1985):

↪ Estructura molecular: los componentes ramificados son menos adsorbibles que los lineales

↪ Masa Molecular: si la masa molecular es más alta es más adsorbible. Esto es importante para la perspectiva de que todos los adsorbentes dependen del área superficial interna para el uso total de su capacidad de adsorción.

↪ Polaridad: si la molécula es no polar es mejor adsorbida

↪ Solubilidad: a mayor solubilidad menor adsorción

↪ Tamaño molecular: el tamaño molecular es importante por dos razones: 1) al incrementarse el tamaño de la molécula, la solubilidad generalmente decrece y un material con baja solubilidad en el agua podría tener más alta afinidad por la superficie del sólido que por el agua. 2) también es importante por la

perspectiva de que todos los adsorbentes dependen del área superficial interna para el uso completo de su capacidad de adsorción, por lo que si el tamaño molecular es muy grande la adsorción se podría impedir, ya que moléculas grandes no pueden penetrar en los poros del adsorbente y tender a difundirse más lentamente de la solución, por lo tanto se requiere de largos tiempos para alcanzar el equilibrio de adsorción.

↪ Forma de la molécula: puede tener consecuencias que afectan la solubilidad del adsorbato afectando la fuerza con la cual la molécula se encuentra retenida en el adsorbente.

- ***Características de la solución***

Las principales características las cuales tienen particular impacto en la adsorción son: a) el pH, b) la temperatura y c) la presencia de otros compuestos que compiten en el adsorbato (Slejko, 1985).

↪ Temperatura: la tasa de adsorción es generalmente incrementada a altas temperaturas. Esto es debido primariamente al aumento en la tasa de difusión de las moléculas del adsorbato a través de la solución del adsorbente.

↪ pH: tanto el adsorbato como el adsorbente pueden tener características químicas, las cuales son afectadas por la concentración de iones hidrógeno en la solución. Algunos adsorbentes tienen afinidad por iones  $H^+$  u  $OH^-$  y pueden directamente afectar la solución pH; por tanto la capacidad de adsorción y solubilidad. La capacidad de adsorción aumenta en condiciones de pH bajo, con lo cual, se disminuye la solubilidad del adsorbato.

↪ Una principal influencia del carácter de la solución sobre la adsorción es la presencia de compuestos que compiten por el adsorbente. Algunos adsorbentes demuestran controlable selectividad para compuestos específicos y

por lo tanto los compuestos adsorbibles presentes podrían competir por sitios de adsorción. Este fenómeno de competencia se puede atribuir a cuatro causas principales (Slejko, 1985):

1. Diferencias entre las propiedades fisicoquímicas de los compuestos que compiten
2. Disminución de la superficie específica para cada uno de los adsorbatos
3. Formación de enlaces covalentes a nivel de las funciones de superficie lo que provoca una irreversibilidad de adsorción y bloquea los sitios activos.
4. Bloqueo de ciertos poros por macromoléculas que impiden el acceso a ciertos sitios de la microporosidad.

- ↪ Concentración del adsorbato: la capacidad de adsorción es proporcional a la concentración del adsorbato (concentraciones altas proveen fuerzas impulsoras de mayor magnitud para el proceso de adsorción).
- ↪ Tiempo de contacto: se requiere tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio de adsorción y maximizar la eficiencia de adsorción.

#### **4.4.2 Relaciones de equilibrio**

Cuando un adsorbente está en contacto con los alrededores de un fluido de cierta composición, la adsorción toma lugar y después de un tiempo largo, el adsorbente y los alrededores del fluido alcanzan el equilibrio.

Se establece el equilibrio de adsorción cuando la concentración del contaminante remanente en solución se haya en equilibrio dinámico con la que hay presente en la superficie del sólido. La relación entre la cantidad adsorbida, ( $q_e$ ), y la concentración en la fase del fluido, ( $C_e$ ), es llamada curva de adsorción (AWWA, 1990).

Cada adsorbente tiene una capacidad de adsorción que se le conoce como **isoterma de adsorción**.

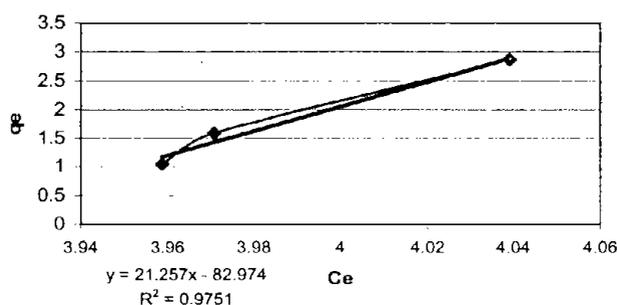
#### 4.4.3 Curva de adsorción

Son relaciones de equilibrio entre adsorbente y adsorbato, que se representan por medio de expresiones matemáticas, las cuales describen las cinéticas de adsorción (AWWA, 1990; Metcalf & Eddy, 1991).

Estas expresiones permiten definir la cantidad máxima de soluto susceptible de fijarse sobre el adsorbente para una concentración dada en el disolvente. Se define como los gramos de material que pueden ser adsorbidos por gramo de adsorbente

La curva suele expresarse como la cantidad adsorbida en peso ( $x$ ), por unidad de peso del adsorbente ( $m$ ). Así,  $(x/m)$  o  $(q_e)$  es el peso de la sustancia por  $m$  gramos de adsorbente y  $(C_e)$  la concentración residual en equilibrio del adsorbato en la fase de fluido del cual ha sido parcialmente removido.

El resultado de lo anterior, gráficamente define una curva (Figura 4.3), cuya forma indica que la capacidad de adsorción es limitada ya que al aumentar la concentración ésta se va acercando al límite.



**Figura 4.3** Curva de adsorción típica

#### **4.4.3.1 Utilidad de las curvas**

Las curvas de adsorción se utilizan para (Slejko, 1985):

- ↪ Describir la capacidad teórica de adsorción
- ↪ Facilitar la evaluación de la viabilidad del proceso en la selección del más apropiado adsorbente
- ↪ Determinar preliminarmente la dosis requerida de adsorbente
- ↪ Definir la relativa afinidad del adsorbato por el adsorbente
- ↪ Indicar el grado de remoción alcanzado por medio de la concentración de equilibrio del adsorbato, lo cual principalmente no cambia con el incremento de la dosis de adsorbente. Una concentración constante indica un componente no adsorbible
- ↪ Establecer la presencia de competencia entre adsorbatos indicado por curvas no lineales o multi-lineas

Entre los factores que afectan las curvas se encuentran (Slejko, 1985):

- ↪ Dosis del carbón activado: la tasa a la cual el carbón alcanza el equilibrio depende del tamaño de la partícula. Pequeñas partículas alcanzan el equilibrio más rápidamente que las grandes
- ↪ pH
- ↪ Temperatura
- ↪ Tiempo de contacto: adecuados tiempos de contacto entre el carbón activado y el fluido son esenciales para alcanzar el equilibrio con el adsorbato. Cada partícula de carbón tiene que purificar un cierto volumen de líquido, por esto altas dosis de carbón activado con menos volumen para tratar por unidad de peso pueden alcanzar el equilibrio más rápido que las bajas dosis

#### **4.4.3.2 Interpretación de las curvas de adsorción:**

Los valores de la dosis de carbón activado designadas ( $m$ ), son registradas junto con los valores ( $C_e$ ), medidos para concentraciones residuales. Los valores de cantidad adsorbida

(x) y (x/m o  $q_e$ ) son calculados. Los datos de la curva son graficados en una hoja logarítmica como x/m o  $q_e$  en las ordenadas y en las abscisas  $C_e$ . Después los puntos son trazados gráficamente, relacionando la capacidad de adsorción con la concentración residual (Slejko, 1985; Motoyuki, 1990).

Existen varios modelos y ecuaciones de curvas, pero las más usuales son la de Freundlich y la de Langmuir (McGuire & Suffet, 1978; AWWA, 1990).

#### **4.4.3.3 Modelos de curvas**

##### **↳ Isoterma de Freundlich**

Las hipótesis de éste modelo se basan en que la adsorción es de tipo físico y la superficie de adsorción es heterogénea; por lo tanto, la cantidad de soluto adsorbido aumentaría al infinito en relación directa con un aumento de la concentración del líquido.

La isoterma de Freundlich generalmente sobrepredice la concentración de la fase adsorbida cuando la concentración de la fase acuosa es baja y alta, y a concentraciones intermedias menosprecia el dato (Davis & Powers, 2000).

La forma general de la isoterma de Freundlich es (Slejko, 1985):

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

La ecuación linealizada es:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Donde:

$q_e$  = peso de soluto adsorbido por gramo del adsorbente (masa de contaminante/ masa de adsorbente).

$K_F$  = constante, calculada a partir de la intersección a la ordenada

$C_e$  = concentración de equilibrio del adsorbato en la solución (mg/L)

$1/n$  = función de la fuerza de adsorción, indica la intensidad de energía en la reacción, obtenida de la pendiente de la gráfica de  $\ln$  en el eje de ordenadas

El valor de  $K_F$  puede ser tomado como un relativo indicador de la capacidad de adsorción es decir, la efectividad de retener sorbatos (Davis & Powers, 2000). Valores altos de  $n$  y  $K_F$  indican alta adsorción (AWWA, 1990).

#### ↪ **Isoterma de Langmuir**

Este modelo supone que el sólido tiene una superficie uniforme, no hay interacción entre las moléculas adsorbidas entre sí y las moléculas adsorbidas se encuentran localizadas en centros específicos.

En el equilibrio, la ecuación de Langmuir se escribe de la siguiente forma (Slejko, 1985):

$$q_e = \frac{q_m * b * C_e}{1 + b * C_e}$$

Donde:

$q_e$  = cantidad adsorbida al equilibrio

$q_m$  = capacidad máxima de adsorción, correspondiente al completo cubrimiento de los sitios disponibles o límite de la capacidad de adsorción

$b$  = constante de equilibrio de adsorción

$C_e$  = concentración residual en la fase líquida de equilibrio

Linealizando la expresión se obtiene dos formas:

$$\text{Forma 1} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m * b} * \frac{1}{C_e}$$

$$\text{Forma 2} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m * b} * C_e$$

$\frac{1}{q_m}$  calculada a partir de la intersección a la ordenada

$\frac{1}{q_m * b}$  pendiente de la recta

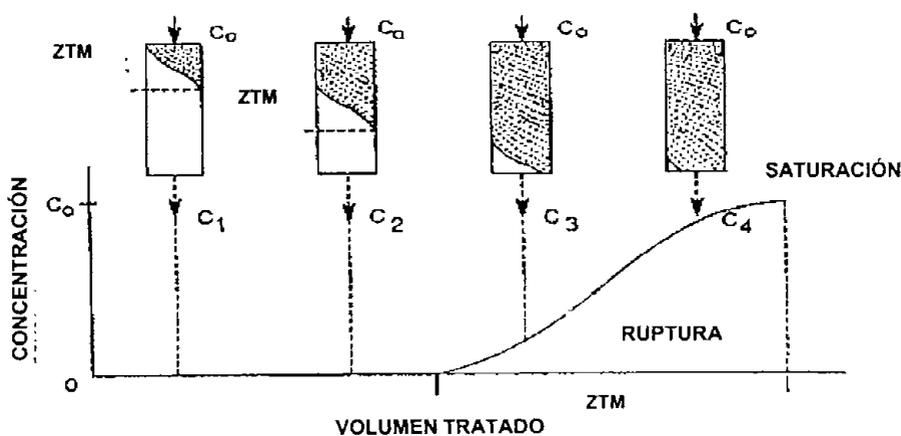
#### 4.4.4 Cinética de la adsorción en una columna

Cuando el agua fluye a través de la columna de carbón activado, los contaminantes se separan gradualmente, y el agua se va purificando progresivamente conforme desciende a través de la columna. En el transcurso de este transporte, la zona saturada se forma cerca de la entrada de la columna y una zona con incremento de concentración es observada en la parte frontal. La transferencia de masa del fluido al adsorbente ocurre en esta región llamada *Zona de transferencia de masa (ZTM)*, lugar donde se produce la adsorción (Figura 4.4). Conforme se vayan saturando los estratos superiores de carbón activado, la ZTM se irá desplazando hacia abajo hasta que se produzca el agotamiento. Para que la ZTM se desarrolle por completo dentro del lecho, es necesario que transcurra un cierto tiempo mínimo de contacto sin lecho (Metcalf & Eddy, 1991).

Si el tiempo de contacto de la columna sin lecho es demasiado corto (es decir la carga hidráulica muy alta), la ZTM será mayor que la profundidad del lecho de carbón activado y no conseguiría eliminar todo el contaminante adsorbible.

Si la concentración en la corriente del efluente es medida continuamente, el movimiento progresivo de la zona, puede verse mediante la representación de las llamadas curvas de ruptura, en donde las ordenadas de una curva de ruptura corresponden a la concentración del efluente (mg/L) y las abscisas corresponden a la duración del flujo a través de la columna (horas, días). Es decir, es la concentración del efluente como una función del volumen tratado y el tiempo de tratamiento (Shih, *et al.* 2003). La finalidad de éstas gráficas es determinar el tiempo de ruptura ( $t_b$ ) que es el punto en el cual la concentración en el efluente alcanza el valor permitido para que aún el adsorbente sea eficiente; como también establecer el tiempo de saturación ( $t_s$ ), en el cual la concentración de adsorbato en el efluente se aproxima a la de la corriente de entrada lo cual indica el agotamiento total de la capacidad del adsorbente, es decir la saturación (Slejko, 1985). Los componentes adsorbidos son observados cuando la zona de transferencia de masa se aproxima a la salida de la cama y esto se llama "curva de ruptura" (Metcalf & Eddy, 1991), la cual se define como la máxima concentración aceptable del efluente (AWWA, 1990).

Los factores que afectan la actual forma de la curva de *breakthrough* (ruptura) incluyen: concentración del adsorbato, pH, naturaleza de las condiciones de equilibrio, tamaño de partícula del adsorbente, profundidad de la columna y la velocidad del flujo.



**Figura 4.4** Cinética de adsorción (Metcalf & Eddy, 1991)

El grosor de la ZTM varía en función del caudal que circula por la columna, debido a que los fenómenos de dispersión, difusión y formación de canales preferenciales dependen directamente del caudal (Metcalf & Eddy, 1991).

#### **4.4.5 Intercambio iónico**

El intercambio iónico es una reacción química reversible, que tiene lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil, generalmente una resina (Remco Engineering, 2001).

Las resinas tienen en su estructura molecular radicales ácidos o básicos que pueden ser intercambiados. Los iones positivos o negativos fijos en estos radicales podrán ser reemplazados por iones del mismo signo que se encuentran en solución en el líquido que está en contacto con ellos.

El número total de grupos funcionales por unidad de peso (o unidad de volumen) de resina determina la capacidad de intercambio, mientras que el tipo de grupo funcional determina la selectividad iónica y la posición del equilibrio de intercambio (Skogley & Dobermann, 1996).

##### **4.4.5.1 Antecedentes del intercambio iónico**

Algunos materiales encontrados en la naturaleza son capaces de capturar ciertos iones y retener éstos en estado irreversible. Algunos materiales naturales de intercambio iónico son aluminosilicatos cristalinos, zeolitas, analcitas, entre otros (De Silva, 1999).

Las zeolitas fueron los primeros intercambiadores usados; sin embargo, han sido completamente desplazados en años recientes por resinas sintéticas de intercambio iónico que tienen muy alta capacidad de intercambio (Portal tecnociencia, 2001).

Inicialmente en 1870, los estudios de Lemberg sobre la capacidad intercambiadora de las zeolitas ampliaron los conocimientos de este tipo de procesos de intercambio. De hecho, las zeolitas son un ejemplo clásico de minerales con capacidad intercambiadora.

En 1905, los minerales naturales denominados permutitas, silicatos de sodio y aluminio sintéticos, fueron los primeros materiales empleados en la eliminación de la dureza del agua. La aportación más importante al desarrollo del intercambio iónico fue la síntesis de resinas orgánicas, realizada en 1935 al desarrollar polímeros orgánicos que imitaban a las zeolitas mediante la reacción de condensación entre el fenol y el formaldehído. Más tarde la sustitución del fenol por derivados de éste, como fenoles polihídricos o por diaminas aromáticas, dio paso a las resinas de intercambio catiónicas o aniónicas (De Silva, 1999).

Posteriormente, se desarrollaron polímeros intercambiadores de iones sintetizados mediante reacciones de adición al incorporar grupos de ácido sulfónico a un polímero de estireno entrecruzado con divinilbenceno (copolímero estireno-divinilbenceno), dando lugar a las resinas catiónicas de ácido fuerte. Las resinas sintéticas catiónicas son materiales sintéticos que tienen grupos reactivos como son el sulfónico, fenólico y carboxílico que son ionizados (Portal tecnociencia, 2001).

Unos años más tarde, se produjeron las resinas aniónicas de base fuerte, cuyo grupo funcional era un amino cuaternario o grupo amino. El uso del copolímero estireno-divinilbenceno como matriz para enlazar grupos con capacidad intercambiadora, supuso una tremenda expansión en los procesos de intercambio iónico. De hecho, la mayoría de las resinas que se emplean actualmente tienen como matriz este copolímero (Portal tecnociencia, 2001).

Un paso más en el desarrollo de los intercambiadores iónicos fue la búsqueda de especificidad. A partir de este momento los investigadores enfocaron sus esfuerzos a incorporar a la matriz de la resina distintos grupos funcionales que aumentasen su selectividad por un determinado compuesto, desarrollando así las resinas quelatantes. Desde entonces se ha continuado la investigación y el desarrollo en nuevas estructuras poliméricas (macroporosas, poliacrílicas, tipo gel) dando lugar a una serie de modernas

resinas de intercambio iónico, cuyo empleo en el campo de aplicaciones industriales ha sido muy importante (Portal tecnociencia, 2001).

#### ***4.4.5.2 Reacción de intercambio iónico***

Los intercambiadores iónicos son matrices sólidas que contienen sitios activos (también llamados grupos ionogénicos) con carga electrostática, positiva o negativa, neutralizada por un ion de carga opuesta (contraion). En estos sitios activos tiene lugar la reacción de intercambio iónico en donde cada catión o anión es químicamente enlazado en la matriz insoluble, la cual puede ser inorgánica o puede ser una resina polimérica orgánica, que generalmente es porosa por naturaleza. Estos poros contienen agua de la solución acuosa con suficientes iones de carga opuesta que se pueden mover a través de la matriz ya sea por difusión o bajo la influencia de un campo eléctrico (Portal tecnociencia, 2001).

A medida que la disolución pasa a través de la resina, los iones presentes en dicha disolución desplazan a los que estaban originariamente en los sitios activos.

#### ***4.4.5.3 Mecanismos de intercambio iónico***

Los polímeros adsorbentes generalmente trabajan por enlaces del adsorbato a la resina sólida por fuerzas de Van der Waals. Otras interacciones como son dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno son también factores importantes (Davis & Powers, 2000).

La fuerza que causa que el sorbato migre a la superficie del adsorbente es una función de la concentración. Por lo tanto, la adsorción de sistemas que contienen altas concentraciones de sorbatos alcanzan un alto equilibrio de la capacidad de las resinas que a bajas concentraciones (Ruthven, 1984).

Para que tenga lugar el intercambio iónico, los iones deben moverse de la disolución a la resina y viceversa. Este movimiento se conoce como proceso de difusión. La difusión de un ion está en función de su dimensión, carga electrostática, la temperatura y también está influenciada por la estructura y tamaño de poro de la matriz. El proceso de difusión

tiene lugar entre zonas de distinta concentración de iones, de más concentrado a menos, hasta que tengan la misma concentración (Portal tecnociencia, 2001).

Una regla generalmente empleada es que el tamaño de la molécula siendo adsorbida podría ser aproximadamente seis veces más pequeña que el tamaño del poro del adsorbente. Una regla general es que la capacidad de adsorción incrementa cuando la solubilidad del sorbato decrece (Kunin, 1958).

#### ***4.4.5.4 Factores que influyen en el intercambio***

La eficiencia de este proceso depende de (Portal tecnociencia, 2001; Skogley & Dobermann, 1996):

- ↪ Afinidad de la resina por un ion en particular que depende de la carga del ion del soluto, el grado de entrecruzamiento de la resina iónica, la capacidad de polarización del ión soluto, la capacidad de intercambio y grupo funcional de la resina.
- ↪ pH de la disolución si el grupo activo tiene carácter ácido y básico
- ↪ Concentración de iones o la temperatura.
- ↪ El área superficial y la estructura química de la matriz de la resina

## 4.5 Adsorbentes

### 4.5.1 Carbón activado

El carbón activado se produce a partir de una gran variedad de materias primas carbonáceas. Los primarios derivan del carbón mineral, otros de la cáscara del coco, de la madera y de lignitos. Según el tipo de materia prima se derivan las características intrínsecas del carbón activado (Carter *et al.*, 2000). Hay dos principales tipos de carbón activado: el granular GAC que comprende tamaños de poro (1- 3 mm) y en polvo (PAC) que presenta tamaños de poros (10 -20  $\mu\text{m}$ ) (Laplanche, 2003).

La estructura del carbón activado se describe mejor como una malla cruzada de capas cristalinas no ordenadas, con enlaces cruzados por grupos de enlaces alifáticos. La superficie específica se encuentra en el intervalo de 500 a 2,000  $\text{m}^2/\text{g}$  (dependiendo el grado de activación), la cual está contenida principalmente en los poros y es determinada por medio de la aplicación del modelo de adsorción física de Brunauer- Emmett – Teller (BET). La gran área superficial está asociada con tamaños moleculares y capilares del poro formados dentro del carbón granular por selectiva incineración y oxidación de materiales crudos durante la activación (Lenntech, 2003; Laplanche, 2003).

El carbón activado, se caracteriza por poseer un sistema de poros ramificado, dando acceso a los siguientes tamaños de poros contenidos en una partícula (Lenntech, 2003; Laplanche, 2003):

- Macroporos con un diámetro  $\geq 50 \text{ nm}$
- Mesoporos con un diámetro entre 2 y 50 nm
- Microporos con un diámetro  $\leq 2 \text{ nm}$

Los macroporos sirven como conductos que permiten el paso del contaminante al área específica de los mesoporos y microporos en donde la mayor parte de la adsorción toma

lugar, es decir las tasas de adsorción son generalmente mayores que las de carbonos con poros finos (Laplanche, 2003; McGuire & Suffet, 1978).

#### **4.5.1.1 Características de adsorción en carbón activado**

Las características de adsorción son propiedades que tienen un efecto directo en el costo/desempeño del producto, así como también la materia prima utilizada y el proceso de fabricación (Carter *et al.*, 2000).

##### **↪ Capacidad de adsorción del carbón**

La capacidad de adsorción de un determinado carbón se puede estimar a partir de los datos de la curva a saber: prolongar la curva hasta la intersección con una línea horizontal trazada por el punto correspondiente a la concentración inicial  $C_0$ , este valor representa la cantidad de materia adsorbida por unidad de peso de carbón activado, una vez alcanzado el punto de equilibrio con la concentración inicial del constituyente (ASTM, 1998).

##### **↪ Área superficial**

Es una propiedad fundamental, relacionada con la capacidad de adsorción. Está contenida dentro de la estructura interna del poro de las partículas del adsorbente. En aplicaciones actuales se encuentra una significativa variación entre la superficie total de área de un adsorbente y el área de superficie disponible. Esta discrepancia es una función del tamaño molecular, la forma del adsorbente y el tamaño de los poros. El tamaño y la distribución de los poros dentro de las partículas del adsorbente están relacionados con la disponibilidad del área superficial, debido al hecho que una porción del área superficial podría ser inaccesible a las moléculas de gran tamaño (McGuire & Suffet, 1978).

#### ↪ **Geometría de la partícula**

Es un factor determinante en la pérdida inicial de presión y puede ser importante en dispersión. La geometría de la partícula está definida por la distribución del tamaño, el diámetro medio de la partícula, tamaño efectivo y coeficiente de uniformidad (Cheremisinoff & Cheremisinoff, 1993).

#### ↪ **Medida de la capacidad de adsorción**

**Índice de Yodo:** está definido como el peso de yodo en miligramos el cual puede ser adsorbido por un gramo de adsorbente. El yodo define el volumen de poro pequeño o microporo del carbón, siendo un buen indicador de la microporosidad del adsorbente (Sontheimer *et al.*, 1988).

#### **4.5.2 Resinas de intercambio iónico**

La mayoría de las resinas de intercambio iónico son hechas por copolimerización de estireno y divinilbenecno (DVB), los cuales tratados adecuadamente le agregan grupos funcionales. Las moléculas de estireno dan una matriz básica a la resina y el DVB es usado como un acoplamiento en cruz del polímero que provee de dureza e insolubilidad a la resina (De Silva, 1999).

El grado de entrecruzamiento en tres dimensiones de la resina es importante porque determina la estructura interna del poro, lo cual afecta el movimiento interno en el intercambio (McGuire & Suffet, 1978).

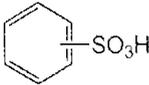
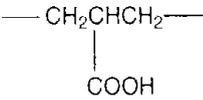
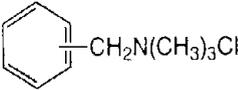
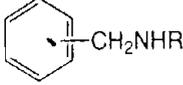
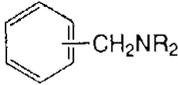
Hay dos categorías de resinas: las resinas del tipo **gel** y de **macroporos** o de tipo de unión cruzada suelta. Sus estructuras básicas son prácticamente las mismas: La estructura de macromolécula es obtenida en ambos casos por co-polimerización. La diferencia entre ellas está en función de sus porosidades, a saber (De Silva, 1999):

- Resinas tipo **Gel** tienen una porosidad natural limitada entre las distancias intermoleculares. Esta es una estructura tipo microporo.
- Resinas tipo **Macroporos** tienen una porosidad artificial adicional la cual es obtenida por la adición de sustancias diseñadas para este propósito.

#### 4.5.2.1 Principales tipos de resinas

Las resinas de intercambio iónico son generalmente divididas en cuatro tipos principales, dependiendo de los grupos funcionales, (Tabla 4.4) que son: catiónica fuerte (CF), catiónica débil (CD), aniónica fuerte (AF) y aniónica débil (AD) (Wachinski & Etzel, 1997).

**Tabla 4.4** Clasificación de las principales resinas de intercambio iónico

Tipo	Grupo activo	Configuración típica
<b>Resinas de intercambio catiónico</b>		
Ácido fuerte	Ácido sulfónico	
Ácido débil	Ácido carboxílico	
<b>Resinas de Intercambio aniónico</b>		
Base fuerte	Amonio cuaternario	
Base débil	Amino secundario	
Base débil	Amino terciario (matriz aromática)	

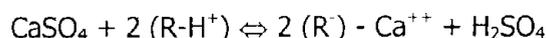
Fuente: Wachinski & Etzel, 1997

El proceso de sulfonación da lugar a resinas catiónicas o ácidas y la aminación a resinas aniónicas o básicas. Las resinas sintéticas catiónicas son materiales sintéticos que tienen

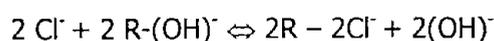
grupos reactivos como son el sulfónico, fenólico, y carboxílico; mientras las resinas aniónicas tienen grupos funcionales amino o amino cuaternario (Wachinski & Etzel, 1997).

La diferencia más importante es que las resinas fuertes operan a cualquier pH, pero tienen una capacidad más limitada que las débiles y deben regenerarse más frecuentemente. En cambio, las resinas de carácter débil, además de mayor capacidad, se regeneran casi estequiométricamente, es decir, con un mínimo de regenerantes, pero operan dentro de pH limitados y no captan todos los iones (De Silva, 1999).

El fenómeno de intercambio iónico puede ser fácilmente comprendido, por medio de las reacciones químicas, que ilustran el intercambio de aniones y/o cationes según el caso. Un ejemplo de la reacción química que realiza la resina de intercambio catiónico es (Wachinski & Etzel, 1997):



La reacción que ejemplifica la acción de una resina de intercambio aniónico se presenta a continuación (Wachinski & Etzel, 1997):



#### Resinas catiónicas fuertes

Tienen una matriz química de estireno y divinilbenceno (DVB). Los grupos funcionales son radicales ácidos sulfónicos. Son capaces de eliminar todos los cationes del agua, operan a cualquier pH y requieren cantidades substanciales de regenerante. Presentan máxima selectividad para los cationes trivalentes, intermedia para los bivalentes e inferior para los monovalentes. Se emplea en el ablandamiento en ciclo sódico, regenerado con NaCl y en la desmineralización en ciclo de ion hidrógeno, regenerado con ácido. La velocidad de intercambio es rápida, son resinas muy estables y pueden durar hasta 20 años o más, soportan temperaturas altas, superiores a 100 grados centígrados (Wachinski & Etzel, 1997; De Silva, 1999).

#### ↪ **Resinas catiónicas débiles**

En estas resinas, el ácido carboxílico es el grupo funcional, no son altamente disociadas y no cambian su  $H^+$  como fácilmente lo hacen las resinas fuertes; sin embargo, muestran altas eficiencias de regeneración. No operan a pH inferior a 7, necesitan una acción amortiguadora. Su capacidad es aproximadamente el doble de la catiónica fuerte. También son más resistentes a los oxidantes como el cloro (Wachinski & Etzel, 1997; De Silva, 1997).

#### ↪ **Resinas aniónicas fuertes**

Derivan su funcionabilidad de grupos amonio cuaternarios. Los dos principales grupos de resinas aniónicas fuertes son Tipo 1 y Tipo 2, que dependen del tipo de amina usada durante el proceso de activación química. Las resinas Tipo 1, presentan un grupo funcional de tres grupos metil y el Tipo 2 un grupo etanol que reemplaza uno de los grupos metil. Las resinas Tipo 1 tienen gran estabilidad, son convenientes para la eliminación total de los aniones del agua y presentan dificultad para la regeneración. Las tipo 2 eliminan todos los aniones, presentan gran eficiencia de regeneración y capacidad (Wachinski & Etzel, 1997; De Silva, 1997).

Son capaces de eliminar todos los aniones de ácidos débiles o fuertes operando a cualquier pH. Su selectividad para los aniones bivalentes es superior a los monovalentes. Absorben irreversiblemente los ácidos húmicos de descomposición vegetal, perdiendo capacidad (Wachinski & Etzel, 1997; De Silva, 1997).

#### ↪ **Resinas aniónicas débiles**

Los grupos funcionales asociados con estas resinas son aminas secundarias y terciarias. Eliminan los aniones de los ácidos fuertes,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{=}$ ,  $NO_3^-$ , pero no los de los ácidos débiles,  $CO_3^{=}$ ,  $CO_3H^-$ ,  $SiOH^-$ , y no funcionan a pH superior a 6. Su capacidad es el doble de las aniónicas fuertes y soportan presencia de material orgánico. Aunque no eliminan el carbónico o la sílice, son útiles situadas después de una catiónica fuerte

para disminuir el costo de regenerantes y proteger las aniónicas fuertes de la materia orgánica y hasta eliminar color del agua (Wachinski & Etzel, 1997; De Silva, 1997).

#### **4.5.2.2 Propiedades fisicoquímicas de la resina**

Las resinas son estructuras químicas, compuestas por una red de radicales de hidrocarburos en donde los grupos iónicos funcionales son atrapados con la red de hidrocarburos usualmente formados por la copolimerización de estireno y divinilbenceno. La estructura interna del poro de la resina, está determinada por la extensión y grado de entrecruzamiento. Dentro de las características físicas a resaltar se encuentran:

- ☞ **Capacidad de intercambio:** es la cantidad de iones que una resina puede intercambiar en determinadas condiciones experimentales. Depende del tipo de grupo activo y del grado de entrecruzamiento de la matriz y se expresa en equivalentes por litro de resina, o por gramo (un equivalente es el peso molecular en gramos del compuesto dividido por su carga eléctrica). Desde un punto de vista de diseño, la capacidad de la resina es el número de sitios iónicos en solución que quisieran ser removidos y la capacidad de intercambio se refiere a sustituir los grupos funcionales en la matriz de la resina (Skogley & Dobermann, 1996; Portal Tecnociencia, 2001).
- ☞ **Capacidad específica teórica:** se denomina así al número máximo de sitios activos del intercambiador por gramo. Este valor suele ser mayor que la capacidad de intercambio, ya que no todos los sitios activos son accesibles a los iones en disolución (Portal Tecnociencia, 2001).
- ☞ **Selectividad:** propiedad por la que un intercambiador muestra mayor afinidad por un ion que por otro. La selectividad de una resina por un ion determinado se mide con el coeficiente de selectividad,  $K$ . La selectividad depende de las interacciones electroestáticas que se establezcan entre el ion y el intercambiador y de la formación de enlaces con el grupo ionogénico. La regla principal es que un intercambiador preferirá aquellos iones con los que forme los enlaces más fuertes. La estructura de poro y la elasticidad del intercambiador también influyen en su selectividad, ya que su estructura de poro rígida les permite actuar como tamices moleculares, impidiendo la entrada de ciertos iones sencillamente por su tamaño (Portal Tecnociencia, 2001).

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con base en el objetivo de la investigación, se plantearon una serie de actividades que permitieran experimentar con el tratamiento de adsorción en columnas a nivel de laboratorio, utilizando como modelo de estudio agua contaminada con gasolina (sintética).

### 5.1 Elección del tratamiento

El tratamiento fisicoquímico fue definido con base en el análisis de la bibliografía consultada relacionada con las diferentes tecnologías para eliminar el MTBE y benceno del agua (Tablas 4.2 y 4.3). Este tratamiento fue elegido debido a que es económicamente viable.

Se propuso la combinación de dos materiales: el carbón activado granular (CAG) que se presume retiene mayoritariamente el benceno, debido a la gran afinidad que tiene con el material orgánico según su índice de sorción (EPA, 1998; Shih *et al.*, 2003) y una resina de intercambio aniónico (RIA) que se cree podría tener la capacidad de retener el MTBE. Esta última hipótesis, como otra opción de adsorbente para retener el MTBE, teniendo en cuenta lo mencionado por Davis & Powers (2000) quienes indican que la eficiencia de adsorción en carbón activado para el MTBE es menos del 10% comparada con otros contaminantes de la gasolina, no obstante que la adsorción con resinas parece ser promisorio debido a que tiene una buena eficiencia de adsorción, fácil regeneración y es aceptado en prácticas industriales (Annesini *et al.*, 2000; Lin & Huang, 2000).

### 5.2 Definición del tipo de gasolina a usar en el experimento

Se estableció el tipo de gasolina a usar tomando como base la que tuviera el mayor contenido de MTBE de los dos tipos de gasolina actualmente disponibles en México: Magna y Premium. Esto se definió a partir de los resultados de análisis realizados de acuerdo al método EPA 8260 B (BTEX/ MTBE / TAME) (Tabla 6.1)

### 5.3 Definición del tipo de carbón activado y resina a usar

Los materiales de empaque se definieron mediante la revisión de sus características físicas y químicas de cada uno, observando cuáles de éstos se ajustaban a las requeridas para la retención de los compuestos orgánicos: MTBE y benceno. Se tomó como base el área superficial y la distribución de área con respecto al tamaño del poro, que generalmente son las primeras propiedades determinantes de la capacidad de adsorción. De ahí que se partió por seleccionar los productos según el diámetro del poro (Slejko, 1985).

Para el caso del MTBE en un principio se pensó trabajar con zeolita, que es una resina mineral natural compuesta por aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos cuya función es el intercambio de iones, adsorción o deshidratación y rehidratación de compuestos. Sin embargo, este material actualmente no está disponible en México, por lo que se decidió optar por una resina sintética de intercambio aniónico la cual es relativamente fácil de conseguir en el mercado.

Los criterios de selección para la resina sintética de intercambio iónico fueron:

- ☞ Tamaño de partícula ( $0.59 \pm 50$ ) similar a la del carbón activado, (0.55 - 0.75 mm)
- ☞ Resina de intercambio aniónico (RIA), teniendo en cuenta que el MTBE tiene un delta negativo, como se comentó anteriormente
- ☞ Disponible fácilmente en el mercado
- ☞ Uso para tratamiento de agua

Las características de la resina reportadas en la ficha técnica, se encuentran en el anexo 1.

Las características del carbón activado (CAG) elegido se encuentran reportadas en la ficha técnica (Anexo 1), en ésta también se encuentra la aplicación del modelo BET (Brunauer-Emmett - Teller) el cual precisó el tamaño del poro del CAG.

#### 5.4 Diseño y fabricación de las columnas

Las columnas experimentales se fabricaron en vidrio, con una altura de 50 cm y un diámetro de 3 cm, las dimensiones fueron definidas con base en las recomendaciones técnicas del fabricante. Están constituidas en la parte superior por un recipiente de 1000 mL de capacidad que almacena y distribuye el agua contaminada. En la parte inferior cuentan con una válvula que regula la salida del efluente (Figura 4.1). Adicionalmente, se diseñaron cinco columnas que se encuentran soportadas por un montaje metálico para darle estabilidad.

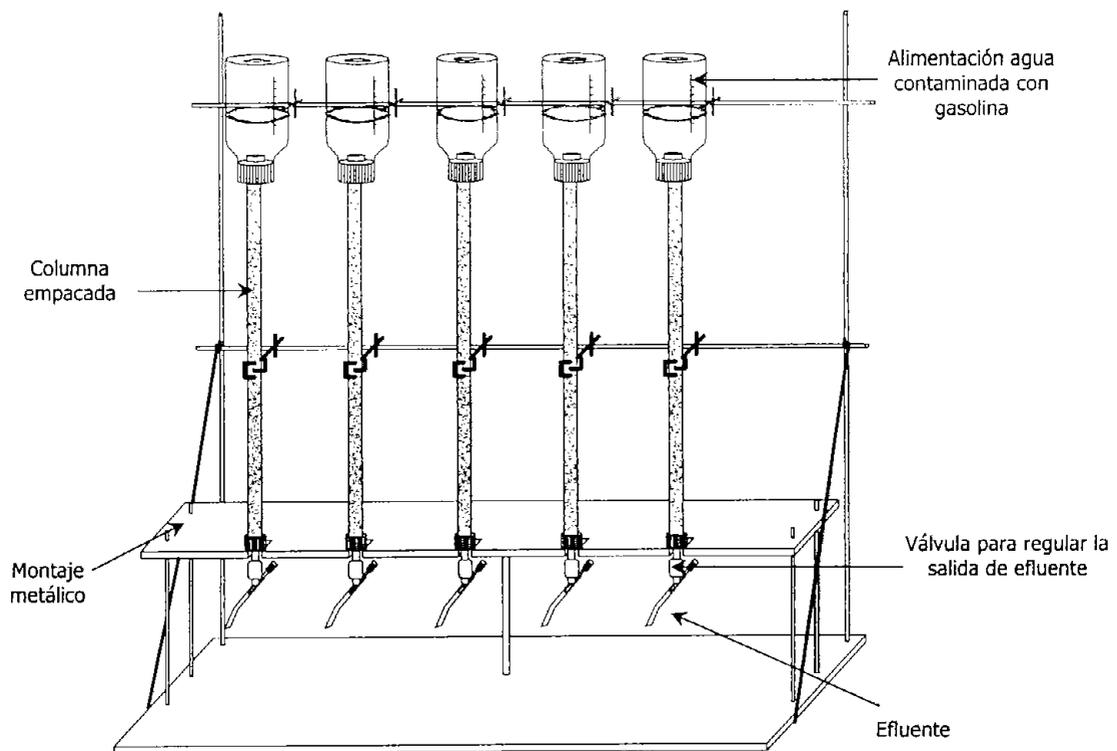


Figura 4.1 Columnas experimentales

### 5.5 Definición de la concentración de MTBE por aplicar en las columnas

Se partió del dato teórico de la solubilidad máxima del MTBE (50,000 mg/L), teniendo en cuenta que es varias veces más soluble que el benceno. Este se relacionó con el contenido de MTBE en la gasolina Premium (Tabla 6.1); para de ésta forma trabajar con la máxima concentración de MTBE en agua. El dato obtenido experimentalmente se comparó con el dato teórico, que reflejó cierta diferencia en la cantidad de agua requerida para solubilizar el MTBE en el agua, lo cual condujo de manera experimental a establecerlo.

A continuación se describe la metodología de muestreo utilizada:

Toma de muestra:

- ✎ Mezclar agua potable purificada con gasolina Premium, manteniendo las proporciones teóricas, de tal manera que se obtenga 24 mL de muestra (volumen del vial requerido para el análisis).
- ✎ Agitar la mezcla vigorosamente durante aproximadamente 5 minutos.
- ✎ Esperar la separación de la gasolina y el agua por 20 minutos aproximadamente.
- ✎ Tomar la muestra únicamente del agua, después de la separación, en un vial de 24 mL el cual se llenó a la plenitud para evitar la volatización de las sustancias de interés.
- ✎ Refrigerar la muestra y llevarla de inmediato al laboratorio para ser analizada.

En la Figura 5.2 se observa la separación de las fases agua-gasolina, una vez realizada la mezcla.



Figura 5.2 Obtención del agua contaminada

## 5.6 Análisis de benceno y MTBE en agua

El análisis de benceno y MTBE en agua fue realizado por un laboratorio privado en virtud de que no se cuenta con la infraestructura necesaria. Se sabe que el método aplicado fue el EPA 8260 B. El procedimiento general que utiliza el laboratorio inicia con el ingreso de las muestras al automuestreador O.I Analytical que automáticamente transfiere la muestra al concentrador de purga y trampa O.I Analytical en éste se extraen todos los compuestos volátiles, los cuales se separan en una columna cromatográfica capilar de 60 m de largo y diámetro interior de 0.25 mm que forma parte de un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 Serie II. Los compuestos una vez separados son identificados por un espectrómetro de masas Hewlett Packard modelo 5970, el cual verifica y confirma la identidad de los compuestos con aquellos contenidos en los estándares patrón y en la biblioteca electrónica. Para la cuantificación se utilizan estándares internos.

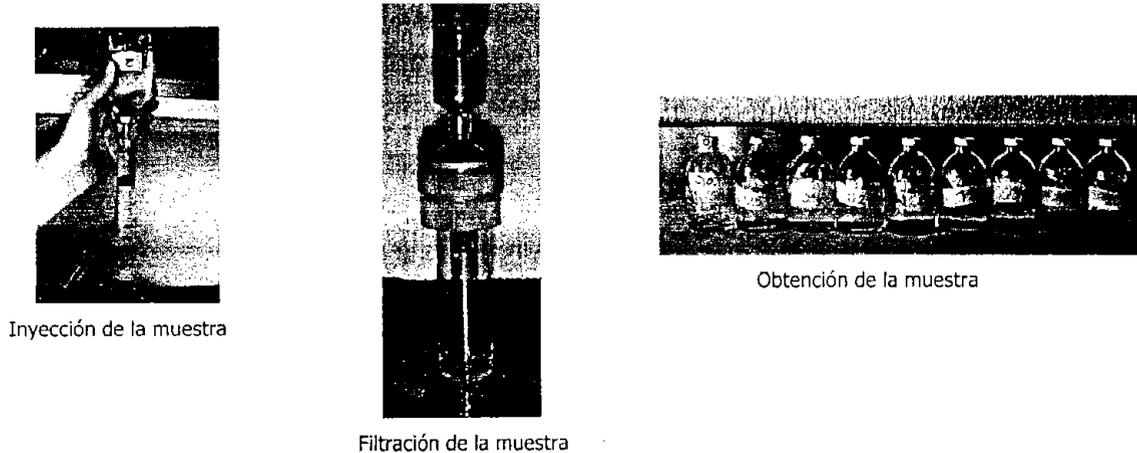
## 5.7 Curvas de adsorción

Antes de empacar las columnas, se procedió a realizar pruebas que permitieran conocer la capacidad de adsorción del carbón activado y de la resina, bajo el procedimiento de Curvas de Adsorción (reactor discontinuo), compilado en las técnicas descritas en la ASTM D3860-89, que indican como procedimiento el siguiente:

- ☞ Para aguas que contienen más de 100 mg/L de constituyentes adsorbibles, medir 10 alícuotas de 100 mL. Para evitar la volatilización de los compuestos se prescindió del uso del matraz erlemeyer que se recomienda por viales de sello hermético que permitieran la inyección para extraer la muestra, junto con el manejo de bajas temperaturas logradas a través del uso de hielo
- ☞ Adicionar separadamente en cada frasco la siguiente cantidad por peso (gramos) de adsorbente: 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, y 20.0
- ☞ Etiquetar el frasco con el peso del adsorbente y poner el frasco en el agitador anotando el tiempo. Repetir este procedimiento en cada dosis subsecuente de carbón en intervalos regulares que incluyan el tiempo de filtración. Generalmente cinco minutos de intervalo es adecuado

- ☞ Agitar cada muestra durante dos horas con una parrilla agitadora
- ☞ Después de ese tiempo, inmediatamente filtrar cada muestra a través de filtros Milipore de  $0.45 \mu\text{m}$
- ☞ Las muestras se tomaron en viales (24 mL) de sello hermético y fueron llenadas en su totalidad para evitar la presencia de burbujas. De inmediato fueron entregados al laboratorio quien aplicó la técnica EPA 8260 para su análisis

Algunos de los procedimientos mencionados con anterioridad se presentan en la Figura 5.3.



**Figura 5.3** Procedimiento de obtención de muestras para curvas de adsorción

El procedimiento para determinar las curvas de adsorción se repitió cinco veces para cada adsorbente y cada contaminante. Los resultados de las dos primeras pruebas se presentan en el anexo 3. Estas reflejaron inconsistencias debido al error experimental seguramente durante la manipulación de las muestras, por lo tanto se trabajó con las tres pruebas restantes. No obstante, los resultados de las pruebas descartadas sirvieron para decidir un aumento en el tiempo de contacto que se alargó a 14 horas, además de ciertos cambios en la técnica de agitación que se modificó a una forma inclinada ( $45^\circ$ ) para facilitar un mayor contacto de los compuestos con el adsorbente.

Posteriormente para describir las cinéticas de adsorción, se desarrollaron las Curvas de Freundlich y Langmuir. Estos modelos se aplicaron para el benceno y para el MTBE en los dos materiales carbón activado y la resina de intercambio aniónico en las tres pruebas analizadas.

### **5.8 Empaque de la columna**

Se planteó la conveniencia de establecer la relación de empaque en la columna, al definir la relación MTBE/adsorbente y benceno/adsorbente previo al análisis de las curvas de adsorción, para establecer las proporciones y forma de colocar los materiales de empaque en las cinco columnas. Los resultados obtenidos de las curvas de adsorción con la RIA, reflejaron una débil retención para el MTBE y el benceno. Por lo tanto, se decidió únicamente experimentar a escala piloto con la columna llena de CAG; sin embargo a manera de comprobar la retención de la RIA se decidió correr el experimento en la columna una sola vez.

La metodología de empaque con CAG y con la RIA en la columna (Figura 5.4), fue realizado bajo el siguiente procedimiento: el adsorbente con agua, se vació en pequeñas porciones lentamente en la columna, simultáneamente se sacudió la columna para asentar el adsorbente y liberar las burbujas de aire que pudieran existir. La columna se mantuvo con cierto nivel de agua, asegurando que ésta cubriera al adsorbente. Este procedimiento para cada prueba se realizó por duplicado (Piltoszi, 2003; OECD, 2002). Posteriormente, se verificó que el volumen de agua de empaque se vaciara en su totalidad. El volumen de agua potable utilizado en este proceso fue de 100 mL.

Previo al empaque en la columna con la resina de intercambio aniónico (RIA), se sometió a un pretratamiento, siguiendo las indicaciones del fabricante. La preparación de la RIA se realizó bajo el siguiente procedimiento:

- ☞ La cantidad necesaria de RIA, se transfirió a un recipiente cuyo volumen superó de 2 a 3 veces el volumen ocupado por la resina. Se adicionó suficiente agua desionizada de manera tal, que cubriera a la resina por varios cm
- ☞ La resina se mezcló manual y lentamente por aproximadamente 1 minuto, para asegurar una completa mezcla. Se dejó en reposo de 15 - 20 minutos
- ☞ El agua se decantó y reemplazo con nueva agua desionizada, la mezcla se agitó y dejó en reposo por 15 minutos
- ☞ La resina se enjuagó por tres veces con agua desionizada para remover todos los finos residuales
- ☞ El segundo ejercicio consistió en adicionar suficiente cantidad de solución de Hidróxido de Sodio (NaOH, 1 N), hasta cubrir la totalidad de la resina por varios cm
- ☞ La resina se mezcló manual y lentamente por aproximadamente 1 minuto, para asegurar una completa mezcla. Se dejó en reposo de 15 - 20 minutos
- ☞ El Hidróxido de Sodio se decantó y se repitió lo anterior dos veces más pero adicionando agua de solución (NaOH, 1 N) nueva
- ☞ El Hidróxido de Sodio se decantó con el filtro Buchner y se enjuagó la resina hasta 10 veces con agua desionizada utilizando un volumen de 200 mL cada vez

### 5.9 Cinética de adsorción

Para la cinética de adsorción, se trabajó siempre con una dosis de adsorbente elegida (2 g) y se modificaron los tiempos de contacto hasta alcanzar el equilibrio de concentración, esto permitió conocer el tiempo en el cual el adsorbente retiene la totalidad del contaminante. Lo anterior, dio un indicio de las condiciones de operación de la columna como son tiempo de retención y un caudal.

### 5.10 Puesta en marcha de la columna

A continuación se presentan las condiciones de operación de las corridas experimentales en las columnas. Inicialmente se definió un tiempo de retención de 4 h, con base en el análisis de las isotermas de adsorción y cinética de adsorción. Posteriormente, se

cuanto se podría adsorber al tener totalmente llena la columna con CAG (requiere 160 g de CAG), teniendo en cuenta la dosis de 2 g de CAG que presentó una retención del 100% (Tabla 6.3). Con base en esta retención, se estableció que 160 g de CAG (columna totalmente llena) adsorberían 88.752 mg de benceno y 45,575.0 mg de MTBE (Anexo 4).

Al calcular cuanto se retiene de adsorbato en masa, se procedió a calcular la cantidad de agua contaminada requerida para retener tal cantidad de contaminante. El volumen de alimentación de agua contaminada para el benceno fue de 7,863 mL y de 5,062 mL para el MTBE (el procedimiento de cálculo se encuentra en el Anexo 4).

Fue así como la sustancia limitante, es decir que requiere de mayor cantidad de agua de alimentación fue el benceno (8 L), por lo tanto el sistema se alimentó con 9 L aproximadamente de agua contaminada, que es más de la requerida. Esto con el fin de conocer el comportamiento de la columna, al exceder valores teóricos de retención y cantidad de agua de alimentación.

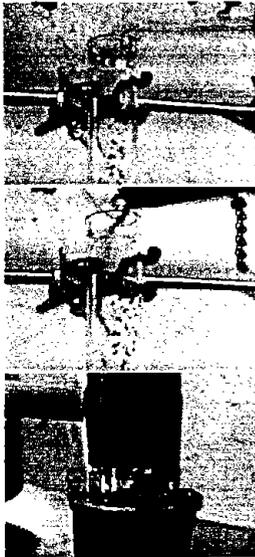
Para obtener el volumen de 9 L de agua contaminada, se mezclaron 9,600 mL de agua y 8,416 mL de gasolina Premium, alimentados a la columna de manera manual (2 corridas) y mecánica (1 corrida). Por lo tanto, las corridas de la columna (llena en su totalidad con CAG) se realizaron tres veces. A manera de comprobar los resultados de retención de la RIA con la columna llena en su totalidad de ésta, se hizo la corrida una sola vez. Cabe mencionar que el monitoreo del agua del efluente se realizó cada media hora durante las 4 h de duración de la corrida de la columna.

Para determinar el tiempo de ruptura ( $t_b$ ) y el tiempo de saturación ( $t_s$ ), se realizaron las curvas de ruptura, las cuales grafican la relación de la concentración de salida frente a la concentración de entrada ( $C/C_0$ ) vs el tiempo de corrida de la columna. Estas curvas se desarrollaron para las tres corridas de la columna con CAG y para la única corrida de la columna con la RIA.

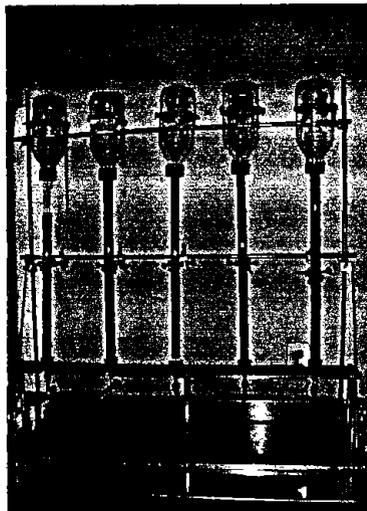
El análisis de los resultados de las corridas de la columna fue dirigido a determinar la eficiencia del tratamiento, bajo las siguientes condiciones:

- ☞ Concentración de MTBE y benceno constantes a la entrada
- ☞ Análisis a la entrada y a la salida del sistema
- ☞ Identificación de la capacidad máxima de retención de MTBE y benceno en el material.

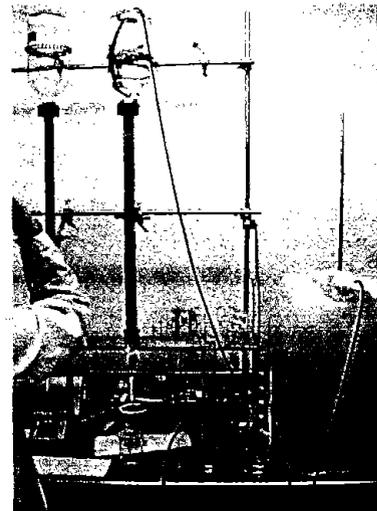
El arranque de la columna partió de empacar ésta y alimentarla con 1,000 mL de agua contaminada (capacidad máxima de almacenamiento del recipiente abastecedor). La alimentación del agua contaminada para dos corridas con CAG se realizó de manera manual y en vista de las oscilaciones de caudal se definió para la última corrida con CAG y la única con RIA hacerla de manera mecánica por bombeo (Figura 5.4).



Empaque de la columna



Estructura que soporta las columnas



Corrida de la columna

**Figura 5.4** Pruebas en columnas

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Gasolina utilizada en el estudio

La fase experimental partió de definir el tipo de gasolina a emplear con base en la que presentara el mayor contenido de MTBE. La determinación fue realizada bajo el método EPA 8260 y los resultados se presentan a continuación :

**Tabla 6.1** Contenido de MTBE e hidrocarburos volátiles en las gasolinas Premium y Magna

COMPUESTO	GASOLINA	
	PREMIUM	MAGNA
	Respuesta en % de áreas	
MTBE	7.616	4.086
Benceno	1.458	1.635
Tolueno	3.582	2.447
Etilbenceno	1.555	1.575
m,p - Xileno	3.399	1.942
o - Xileno	2.493	1.903

Los resultados indican que la mayor concentración de MTBE la presentó la gasolina Premium, por lo tanto todos los experimentos se realizaron con esta gasolina.

En la gasolina Premium, el contenido de MTBE fue de 7.62%, lo que corresponde en unidades de peso a que 100 g de gasolina contienen 7.62 g de MTBE; por lo tanto para alcanzar la máxima solubilidad de MTBE en agua considerando lo reportado en la literatura de 50,000 mg/L, sería necesario tener 1.14 L de agua por cada litro de gasolina. Este dato se confrontó con uno teórico, que tomó como base que la gasolina contiene aproximadamente 10% de MTBE, por lo cual se tiene que el **MTBE** que procede de **1 L de gasolina** se puede disolver en **1.5 L de agua**. Lesser *et al.* (2002). Muy seguramente esta diferencia se debe al origen de la gasolina, lo importante es que se encuentra dentro del mismo intervalo.

Con base en lo anterior, para obtener la concentración máxima de MTBE en agua con base en el "dato experimental" se mezclaron 22.8 mL de agua con 20 mL de gasolina, mientras que al tomar como el "dato teórico" se mezclaron 25.5 mL de agua y 17 mL de gasolina. Los cálculos que permitieron establecer la proporción agua/gasolina para obtener la

solución de agua contaminada, en ambos casos se encuentran en el Anexo 2. La Tabla 6.2, presenta los resultados de la solubilidad máxima del MTBE, benceno y otros constituyentes, que se alcanzó con las dos proporciones ensayadas.

**Tabla 6.2** Solubilidad máxima del MTBE en el agua y otros compuestos orgánicos volátiles

PARAMETRO	UNIDADES	MEZCLA PREPARADA TOMANDO COMO BASE	
		DATO EXPERIMENTAL	DATO TEÓRICO
MTBE	mg/L	6,020.80	5,900.40
Benceno	mg/L	5.08	4.48
Metilteramileter	mg/L	29.16	23.32
Tolueno	mg/L	13.62	10.72
Etilbenceno	mg/L	2.0130	1.7730
o-Xileno	mg/L	2.24	2.18
m+p Xileno	mg/L	1.69	1.62

Se puede observar cómo los resultados, independientemente de la base de cálculo que se haya tomado, es decir, "dato teórico" o "dato experimental", son muy similares lo cual era de esperarse por lo expresado anteriormente. Sin embargo, se decidió tomar el "dato experimental" el cual está basado en el contenido de MTBE en la gasolina, con la cuál se realizaría el presente estudio.

Cabe mencionar que para definir la relación agua/gasolina únicamente se tomó en cuenta al MTBE, debido a que se presenta en una mayor concentración en la gasolina, además de que tiene una mayor solubilidad en el agua.

## 6.2 Curvas de adsorción

Para conocer la capacidad de adsorción de los materiales empleados, se desarrollaron las Curvas de Adsorción (reactor discontinuo) bajo la metodología de la Norma ASTM D3860-89, la cual fue descrita en el capítulo anterior. Este procedimiento, permitió establecer la cantidad adsorbida de contaminante, por dosis y por gramo de adsorbente (Tablas 6.3 y 6.4). Como se mencionó en el capítulo anterior, de las cinco pruebas de curvas de adsorción realizadas, se tomaron en cuenta únicamente las últimas tres, debido a que las dos primeras presentaron un error experimental muy alto posiblemente generado durante

la manipulación de las muestras, lo cual llevó a mejorar las condiciones operativas para las pruebas subsecuentes.

Era de esperarse que a mayor dosis de adsorbente hubiera mayor retención de adsorbato, reflejado en una disminución de la concentración remanente, lo cual no se cumplió en todas las pruebas realizadas, incluso, en dos pruebas la concentración remanente superó la concentración inicial. Esto último se presentó específicamente con el MTBE en la resina de intercambio aniónico, en la tercera prueba para las dosis de 0.05 y 0.1 g de adsorbente (Tabla 6.3, datos entre paréntesis). De igual forma ocurrió con el CAG al retener el MTBE para una dosis de 0.1 g en la tercera y cuarta prueba y para una dosis de 0.05 g en la tercera prueba (Tabla 6.4, datos entre paréntesis). Esto se puede atribuir tal vez a factores de competencia entre adsorbatos y además de un efecto cromatográfico que puede resultar en la aparición de un pulso del MTBE en el efluente que es mayor que la concentración del influente (Shih *et al.*, 2003; Ram *et al.*, 1990).

A lo largo de todas las pruebas se observó que a mayor dosis de adsorbente la concentración remanente aumentó en lugar de disminuir. Esta variación independientemente de la dosis de adsorbente, fue más notoria en unas pruebas que en otras. Las diferencias que fueron más notorias, se encuentran resaltadas en las Tablas 6.3 y 6.4.

Lo anterior se atribuye a que las características químicas intrínsecas (solubilidad y volatilidad) de los compuestos impiden reproducibilidad y reflejan un comportamiento inestable. Esto posiblemente se debió al momento de preparar el agua contaminada durante la agitación, donde se pudo promover involuntariamente la volatilización de ambas sustancias, ya que únicamente se tuvo la precaución de trabajar en un lugar fresco y mantener cerrado el embudo de separación, salvo al recoger el agua (producto de la separación de las dos fases), donde fue necesario levantar levemente el tapón para facilitar su salida. Estas condiciones pudieron propiciar la volatilidad, lo cual se vio reflejado en la variación de los resultados. Dicha variación debida a la volatilidad, se confirma en lo citado por Lahvis *et al.* (2004) quienes obtuvieron diferentes tasas de volatilización del MTBE a la atmósfera, indicando que este problema podría afectar la pérdida de masa del MTBE.

**Tabla 6.3** Curvas de Adsorción: Carbón Activado Granular (CAG)  
Resultados de benceno y MTBE. Tercera, Cuarta y Quinta Pruebas

	Dosis (g)	Concentración remanente (C <sub>e</sub> ) (mg/L)	Concentración remanente (mg)	Concentración adsorbida (X) (mg)	Concentración adsorbida (q <sub>e</sub> ), (x/min) (mg/g)
<b>BENCENO</b>					
CAG TERCERA PRUEBA	Control	11.094	1.109	0	0
	0.05	5.906	0.591	0.5188	10.376
	0.1	2.623	0.262	0.8471	8.471
	0.2	0.924	0.092	1.0170	5.085
	0.5	0.230	0.023	1.0864	2.173
	1	0.100	0.010	1.0994	1.099
	2	0	0.000	1.1094	0.555
	5	0	0.000	1.1094	0.222
	10	0.0066	0.001	1.1087	0.111
	20	0	0.000	1.1094	0.055
CAG CUARTA PRUEBA	Control	21.626	2.163	0	0
	0.05	4.4405	0.444	1.7186	34.371
	0.1	2.5715	0.257	1.9055	19.055
	0.2	0.9385	0.094	2.0688	10.344
	0.5	0.1870	0.019	2.1439	4.288
	1	0.0605	0.006	2.1566	2.157
	2	0	0.000	2.1626	1.081
	5	0	0.000	2.1626	0.433
	10	0.0099	0.001	2.1616	0.216
	20	0	0.000	2.1626	0.108
CAG QUINTA PRUEBA	Control	19.113	1.911	0	0
	0.05	3.038	0.304	1.6075	32.150
	0.1	5.286	0.529	1.3827	13.827
	0.2	1.594	0.159	1.7519	8.760
	0.5	0.312	0.031	1.8801	3.760
	1	0	0.000	1.9113	1.911
	2	0	0.000	1.9113	0.956
	5	0	0.000	1.9113	0.382
	10	0	0.000	1.9113	0.191
	20	0	0.000	1.9113	0.096
<b>MTBE</b>					
CAG TERCERA PRUEBA	Control	8,023	802.3	0	0
	0.05	7,946	794.6	7.70	154.000
	0.1	(16,556.60)	1,655.66	-853.36	-8,533.600
	0.2	7,969.80	796.98	5.32	26.600
	0.5	5,856.20	585.62	216.68	433.360
	1	5,083.90	508.39	293.91	293.910
	2	2,326.95	232.695	569.69	284.803
	5	308.92	30.892	771.41	154.282
	10	56.35	5.6352	796.67	79.666
	20	19.93	1,993	800.31	40.015
CAG CUARTA PRUEBA	Control	7,755.80	775.58	0	0
	0.05	(10,136.60)	1,013.66	-238.08	-4,761.600
	0.1	(10,681.80)	1,068.18	-292.6	-2,926.000
	0.2	1,039	1,039.4	-263.82	-1,319.100
	0.5	9,369.40	936.94	-161.36	-322.720
	1	6,847.60	684.76	90.82	90.820
	2	2,671.20	267.12	508.46	254.230
	5	253.54	25.3535	750.23	150.045
	10	50.22	5.022	770.56	77.056
	20	14.84	1.484	774.10	38.705
CAG QUINTA PRUEBA	Control	11,642.80	1,164.28	0	0
	0.05	10,395.40	1,039.54	124.74	2494.80
	0.1	11,010.20	1,101.02	63.26	632.60
	0.2	10,366.80	1,036.68	127.60	638
	0.5	9,495.80	949.58	214.70	429.40
	1	8,073	807.3	356.98	356.98
	2	4,511.40	451.14	713.14	356.57
	5	646.20	64.62	1,099.66	219.93
	10	66.87	6.69	1,157.59	115.76
	20	31.24	3.12	1,161.16	58.06

Nota: los datos entre paréntesis corresponden a aquellos en los que la concentración remanente fue superior a la concentración inicial

**Tabla 6.4** Curvas de Adsorción: Resina de Intercambio Aniónico (RIA)  
Resultados de benceno y MTBE. Tercera, Cuarta y Quinta Pruebas

	Dosis (g)	Concentración remanente (Ce) (mg/L)	Concentración remanente (mg)	Concentración adsorbida (X) (mg)	Concentración Adsorbida (qe), (x/m) (mg/g)
<b>BENCENO</b>					
RIA TERCERA PRUEBA	Control	11.470	1.1470	0.000	0
	0.05	<b>3.642</b>	0.3642	0.783	15.656
	0.1	9.301	0.9301	0.217	2.169
	0.2	10.940	1.0940	0.053	0.265
	0.5	9.289	0.9289	0.218	0.436
	1	9.912	0.9912	0.156	0.156
	2	8.925	0.8925	0.255	0.127
	5	6.655	0.6655	0.482	0.096
	10	5.571	0.5571	0.590	0.059
	20	3.416	0.3416	0.805	0.040
	RIA CUARTA PRUEBA	Control	15.465	1.5465	0.000
0.05		12.290	1.2290	0.318	6.350
0.1		11.945	1.1945	0.352	3.520
0.2		11.840	1.1840	0.363	1.813
0.5		7.153	0.7153	0.831	1.662
1		7.490	0.7490	0.798	0.798
2		10.760	1.0760	0.471	0.235
5		<b>12.025</b>	1.2025	0.344	0.069
10		5.576	0.5576	0.989	0.099
20		3.746	0.3746	1.172	0.059
RIA QUINTA PRUEBA		Control	14.430	1.4430	0.000
	0.05	10.301	1.0301	0.413	8.258
	0.1	10.793	1.0793	0.364	3.637
	0.2	11.582	1.1582	0.285	1.424
	0.5	10.453	1.0453	0.398	0.795
	1	<b>14.546</b>	1.4546	-0.012	-0.012
	2	10.413	1.0413	0.402	0.201
	5	8.045	0.8045	0.639	0.128
	10	6.342	0.6342	0.809	0.081
	20	4.668	0.4668	0.976	0.049
	<b>MTBE</b>				
RIA TERCERA PRUEBA	Control	9,982.40	998.24	0	0
	0.05	(10,618.80)	1,061.88	-63.64	-1272.80
	0.1	(10,996.20)	1,099.62	-101.38	-1013.80
	0.2	8,115.80	811.58	186.66	933.30
	0.5	8,224	822.40	175.84	351.68
	1	8,271.20	827.12	171.12	171.12
	2	8,483.20	848.32	149.92	74.96
	5	7,872.40	787.24	211	42.20
	10	7,652.40	765.24	233	23.30
	20	7,126.40	712.64	285.60	14.28
	RIA CUARTA PRUEBA	Control	6,917.60	691.76	0
0.05		6,715.80	671.58	20.18	403.60
0.1		6,814.60	681.46	10.30	103
0.2		6,566	656.60	35.16	175.80
0.5		6,638	663.80	27.96	55.92
1		6,839.80	683.98	7.78	7.78
2		<b>7,177.20</b>	717.72	-25.96	-12.98
5		<b>7,175</b>	717.50	-25.74	-5.15
10		6,505.20	650.52	41.24	4.12
20		6,553.60	655.36	36.40	1.82
RIA QUINTA PRUEBA		Control	10,930	1093	0
	0.05	10,276.80	1,027.68	65.32	1,306.40
	0.1	<b>10,886.60</b>	1,088.66	4.34	43.40
	0.2	10,071.40	1,007.14	85.86	429.30
	0.5	<b>9,575.20</b>	957.52	135.48	270.96
	1	10,081.40	1,008.14	84.86	84.86
	2	<b>10,488.20</b>	1,048.82	44.18	22.09
	5	10,908.40	1,090.84	2.16	0.43
	10	10,789.20	1,078.92	14.08	1.41
	20	10,150.60	1,015.06	77.94	3.90

Nota: los datos entre paréntesis corresponden a aquellos en los que la concentración remanente fue superior a la concentración inicial

Para mayor claridad, en la Tabla 6.5, se presenta un cuadro comparativo de las concentraciones remanentes obtenidas de las curvas de adsorción en las tres pruebas analizadas.

**Tabla 6.5** Comparación de los resultados de las Curvas de Adsorción

DOSIS (g)	CARBON ACTIVADO (CAG)						RESINA (RIA)					
	BENCENO (mg/L)			MTBE (mg/L)			BENCENO (mg/L)			MTBE (mg/L)		
Prueba	3 <sup>ra</sup>	4 <sup>ta</sup>	5 <sup>ta</sup>	3 <sup>ra</sup>	4 <sup>ta</sup>	5 <sup>ta</sup>	3 <sup>ra</sup>	4 <sup>ta</sup>	5 <sup>ta</sup>	3 <sup>ra</sup>	4 <sup>ta</sup>	5 <sup>ta</sup>
C agitado	9.80	14.2100	16.240	7,565.0	<b>11,495.0</b>	10,822.4	10.630	10.750	11.990	9,190.0	6,472.8	10,368.8
Control	11.10	21.6260	19.110	8,023.0	<b>7,755.8</b>	11,642.8	11.480	15.465	14.430	9,982.0	6,917.6	10,930.0
0,05	5.91	4.4405	3.038	7,946.0	10,137.0	10,395.4	3.642	12.290	10.300	10,619.0	6,715.8	10,276.8
0,1	2.62	2.5715	5.286	16,557.0	10,682.0	11,010.2	9.301	11.945	10.790	10,996.0	6,814.6	10,886.6
0,2	0.92	0.9385	1.594	7,969.8	10,394.0	10,366.8	10.940	11.840	11.580	8,116.0	6,566.0	10,071.4
0,5	0.23	0.1870	0.312	5,856.2	9,369.4	9,495.8	9.289	7.153	10.450	8,224.0	6,638.0	9,575.2
1	0.10	0.0605	0	5,083.9	6,847.6	8,073.0	9.912	7.490	14.550	8,271.0	6,839.8	10,081.4
2	0	0	0	2,330.0	2,671.2	4,511.4	8.925	10.760	10.410	8,483.0	7,177.2	10,488.2
5	0	0	0	308.9	253.5	646.2	6.655	12.025	8.0450	7,872.0	7,175.0	10,908.4
10	0.01	0.0099	0	56.3	50.2	66.8	5.571	5.576	6.342	7,652.0	6,505.2	10,789.2
20	0	0	0	19.9	14.8	31.2	3.416	3.746	4.668	7,126.0	6,553.6	10,150.6

Cada prueba incluyó un control y un control agitado, el cual corresponde a la muestra de control sometida a agitación sin adsorbente durante 14 horas, bajo las condiciones de las muestras restantes. La intención de incluir este control, fue conocer la pérdida por volatilidad de los compuestos de interés. De existir este fenómeno, el control agitado debe dar un resultado inferior de control típico, lo cual se cumplió en todas las pruebas realizadas, con excepción de la cuarta prueba al retener el MTBE con CAG.

Con respecto a la variabilidad de los resultados al hacer la diferencia entre control y control agitado para benceno y MTBE en los dos adsorbentes (Tabla 6.6), se establece que sí hay variación en las concentraciones, se presume que es debido a pérdidas por volatilidad de las sustancias, característica natural de los compuestos en estudio y las prácticas operativas. El porcentaje de variabilidad promedio del agua contaminada para el benceno fue de 15%, mientras para el MTBE fue de 8%.

**Tabla 6.6** Diferencia entre las concentraciones de control y control agitado de las pruebas de las curvas

	PRUEBA	CARBON ACTIVADO (CAG)		RESINA (RIA)	
		BENCENO (mg/L)	MTBE (mg/L)	BENCENO (mg/L)	MTBE (mg/L)
TERCERA PRUEBA	Control	11.10	8,023	11.48	9,982
	Control agitado	9.80	7,565	10.63	9,190
	Diferencia	1.30	458	0.85	792
CUARTA PRUEBA	Control	21.63	7,755.80	15.47	6,917.50
	Control agitado	14.21	11,495	10.75	6,472.80
	Diferencia	7.40	-	4.72	444.79
QUINTA PRUEBA	Control	19.11	11,642.80	14.43	10,930
	Control agitado	16.24	10,822.40	11.99	10,368
	Diferencia	2.87	820.40	2.44	562
Promedio de la diferencia entre pruebas		3.85	639.20	2.66	599.30
Promedio de la diferencia entre adsorbatos		BENCENO	3.255	MTBE	619.25

- no se tomo en cuenta debido a que control agitado > control

Para facilitar el análisis y observar la variabilidad de los controles y las concentraciones remanentes en las curvas de adsorción, se realizaron una serie de Figuras (dosis vs. concentración remanente) de las tres pruebas realizadas con el CAG (Figuras 6.1 y 6.3) y la RIA (Figuras 6.5 y 6.7) para el benceno y MTBE respectivamente. También se presentan en las Figuras 6.2 y 6.4 con el CAG y en las Figuras 6.6 y 6.8 con la RIA, las gráficas que comprenden la línea promedio de los resultados de las tres pruebas con su desviación estándar, las cuales se obtuvieron de las Tablas 6.7 para el CAG y 6.8 para la RIA.

**Tabla 6.7** Promedio y desviación estándar de las curvas de adsorción para el benceno y MTBE con el CAG

DOSIS (g)	CARBON ACTIVADO GRANULAR (CAG)					
	BENCENO (mg/L)			MTBE (mg/L)		
	Promedio	Desviación estándar	% Variabilidad	Promedio	Desviación estándar	% Variabilidad
Control	17.280	5.5	31.8	9,140.53	1970.1	21.6
Control agitado	13.420	3.3	24.5	9,960.80	2,101.9	21.1
0,05	4.462	1.4	32.1	9,492.67	464.9	4.9
0,1	3.494	1.6	44.4	12,749.50	1111.2	8.7
0,2	1.152	0.4	33.2	9,576.87	464.1	4.8
0,5	0.243	0.1	26.1	8,240.47	691.2	8.4
1	0.054	0.1	0.0	6,668.17	764.6	11.5
2	0	0.0	0.0	3,170.85	951.6	30.0
5	0	0.0	0.0	402.89	198.2	49.2
10	0.006	0.0	0.0	57.81	8.3	14.4
20	0	0.0	0.0	22.00	8.2	37.4

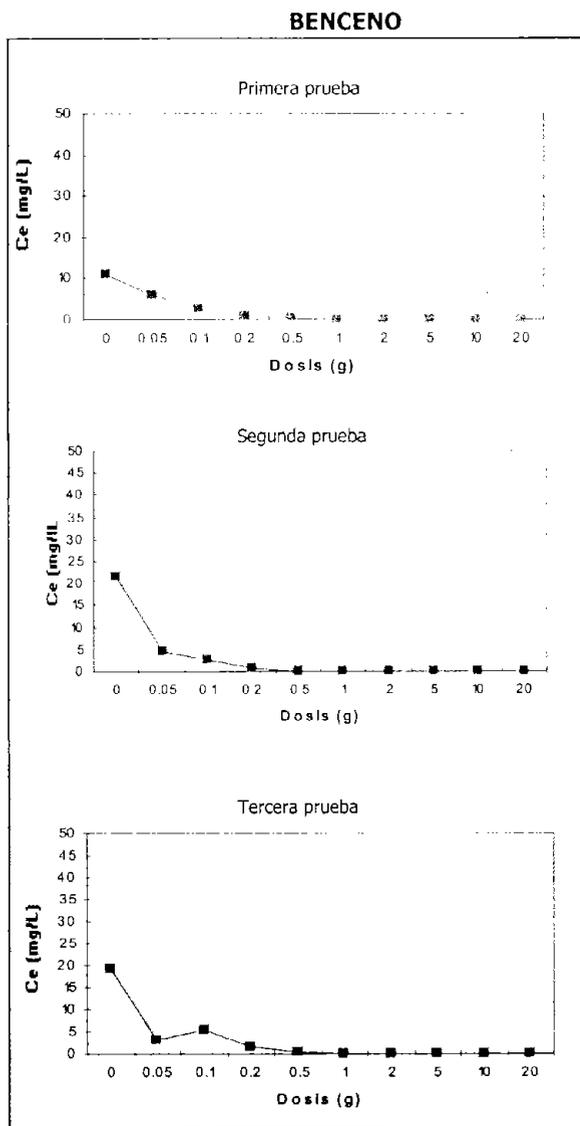


Figura 6.1 Concentración remanente vs. dosis de las curvas de adsorción para el benceno con el CAG

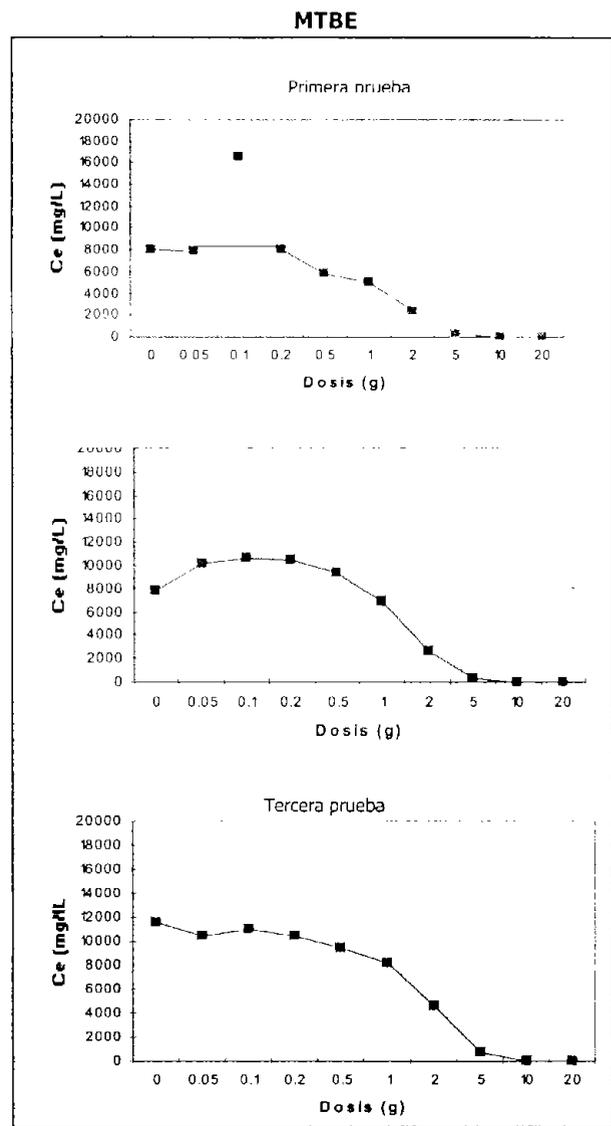


Figura 6.3 Concentración remanente vs. dosis de las curvas de adsorción para el MTBE con el CAG

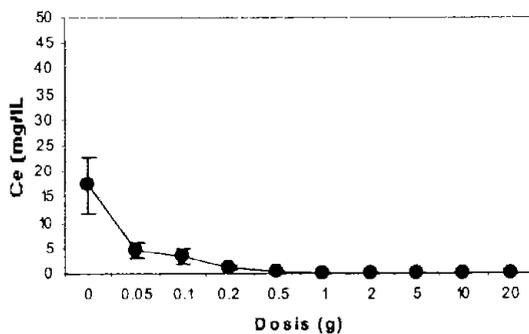


Figura 6.2 Promedio y desviación estándar de las curvas del benceno con el CAG

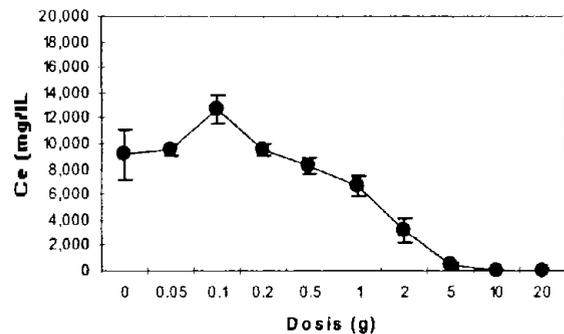


Figura 6.4 Promedio y desviación estándar de las curvas del MTBE con el CAG

En la Figura 6.1 que se refiere al análisis de benceno en las 3 pruebas de curvas de adsorción con CAG, se observa un comportamiento esperado teniendo en cuenta cómo a mayor dosis de adsorbente, la concentración remanente disminuye, con excepción de dos puntos que se salen de este comportamiento, a pesar de haber realizado todo bajo el mismo procedimiento. De este comportamiento surge la inquietud de la variación de los resultados, lo que conllevó a realizar la gráfica de la línea media de las tres pruebas y su desviación estándar (Figura 6.2) expresado en la Tabla 6.7 que presenta los porcentajes de variabilidad comprendidos entre 0 y 44% para el benceno.

De la misma manera los análisis del MTBE con el CAG en la Figura 6.3, para todas las pruebas, se observa la tendencia a disminuir la concentración remanente en tanto aumenta la dosis de adsorbente, incluso hasta con un comportamiento contrario, esto es a mayor cantidad de adsorbente la misma o mayor concentración remanente. También se observan puntos que se salen del comportamiento esperado. El MTBE presentó porcentajes de variabilidad comprendidos entre 5 y 49 los cuales se encuentran en la Figura 6.4 y se expresan en la Tabla 6.7.

**Tabla 6.8** Promedio y desviación estándar de las curvas de adsorción para el benceno y MTBE con la RIA

DOSIS (g)	RESINA DE INTERCAMBIO ANIÓNICO (RIA)					
	BENCENO (mg/L)			MTBE (mg/L)		
	Promedio	Desviación estándar	% Variabilidad	Promedio	Desviación estándar	% Variabilidad
Control	13.79	2.07	15.0	9,276.66	2,097.24	22.6
C agitado	11.12	0.75	6.7	8,677.06	1,998	23.0
0,05	8.74	4.53	51.8	9,203.80	2,161.45	23.5
0,1	10.68	1.33	12.4	9,565.80	2,383.24	24.9
0,2	11.46	0.46	4.0	8,251.07	1,756.61	21.3
0,5	8.97	1.67	18.7	8,145.70	1,470.16	18.0
1	10.65	3.59	33.7	8,397.50	1,624.48	19.3
2	10.03	0.97	9.7	8,716.20	1,667.75	19.1
5	8.91	2.79	31.3	8,651.90	1,985.02	22.9
10	5.83	0.44	7.6	8,315.60	2,217.67	26.7
20	3.94	0.65	16.5	7,943.53	1,932.71	24.3

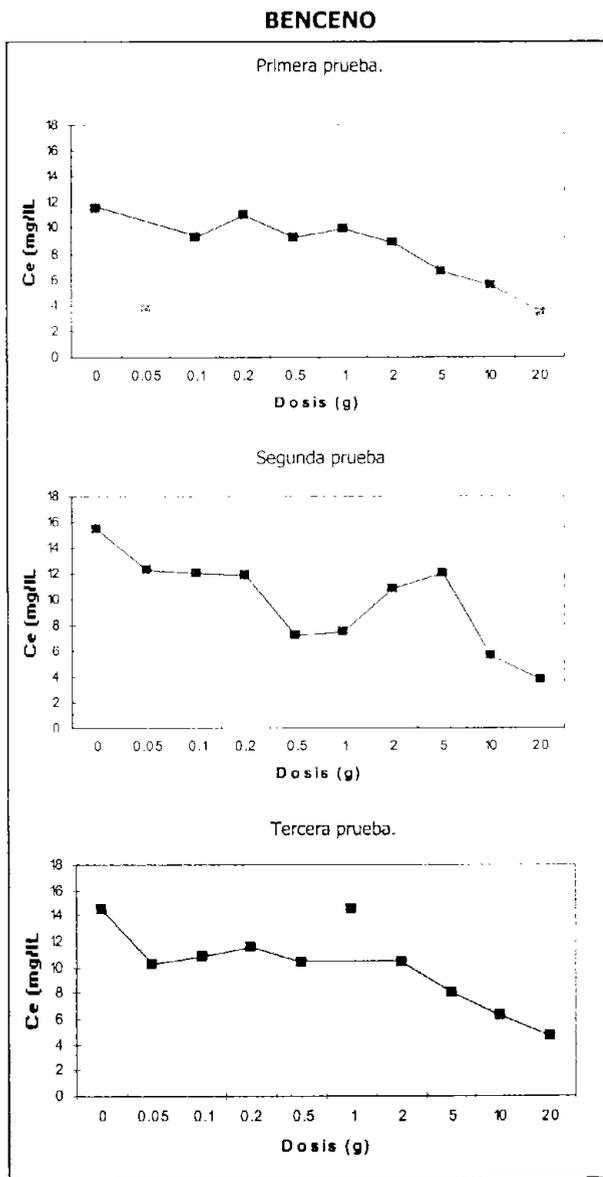


Figura 6.5 Concentración remanente vs. dosis de las curvas de adsorción para el benceno con la RIA

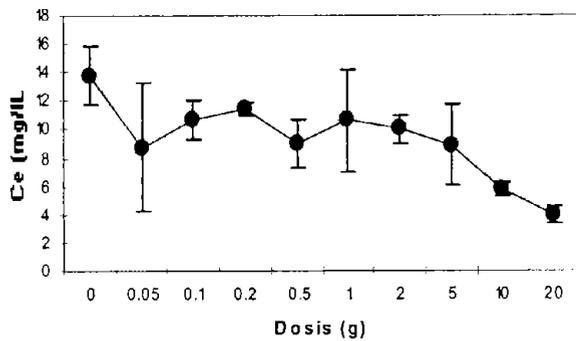


Figura 6.6 Promedio y desviación estándar de las curvas del benceno con la RIA

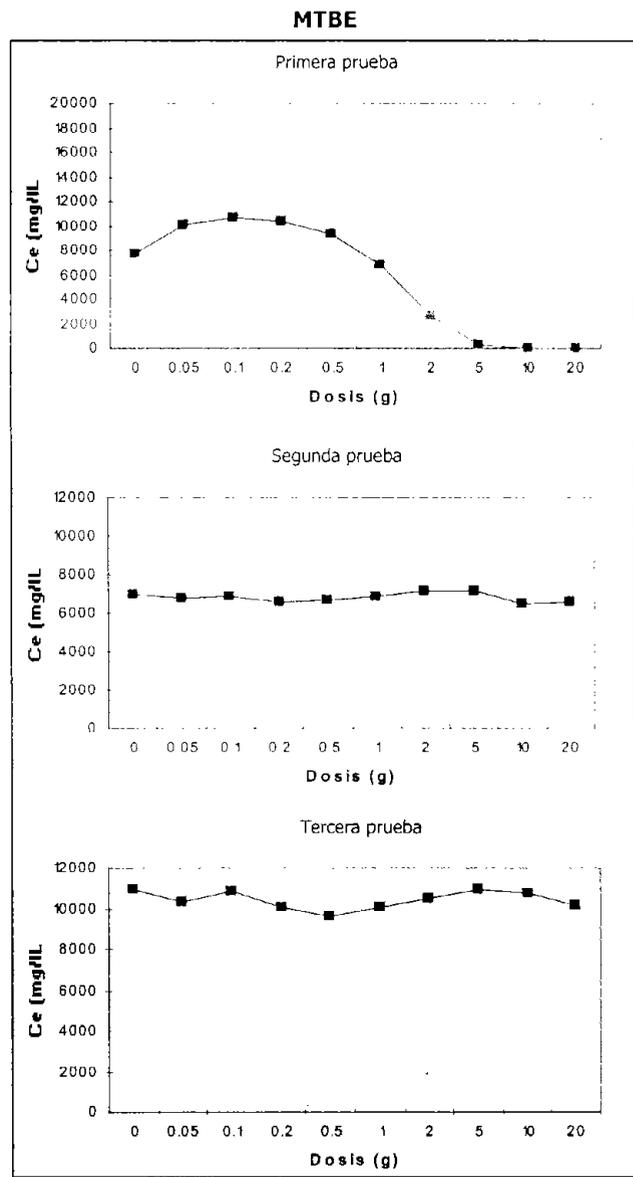


Figura 6.7 Concentración remanente vs. dosis de las curvas de adsorción para el MTBE con la RIA

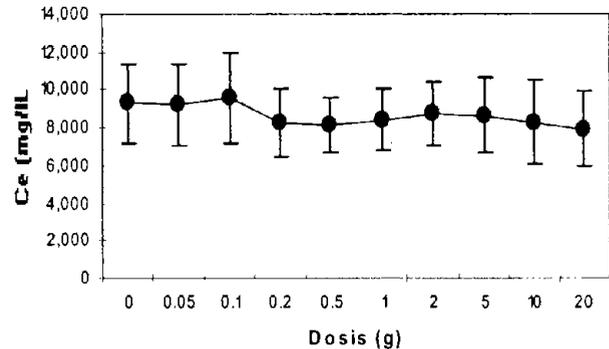


Figura 6.8 Promedio y desviación estándar de las curvas del MTBE con la RIA

La Figura 6.5 en las tres pruebas de curvas de adsorción utilizando la RIA, muestra cómo el benceno tendió a reducir su concentración remanente al aumentar la dosis del adsorbente, aunque se presentan varios puntos cuyo comportamiento difirió de lo esperado. De la misma forma para el MTBE en la Figura 6.7 se observa un comportamiento que difiere de los esperado, aunque cambian de manera menos abrupta comparados con el benceno, esto debido posiblemente a que la adsorción fue menor. La variabilidad para el benceno al observar la Figura 6.6 y la Tabla 6.8 indicó un porcentaje de variación entre 4 y 52, mientras para el MTBE en la Figura 6.7 y la Tabla 6.8 indica una variabilidad de 18 a 26.7 %.

Con lo anterior, se confirma la variabilidad de los compuestos en estudio, donde a pesar de realizar todo bajo el mismo procedimiento, el comportamiento siempre varió, y con ello se confirmó la baja reproducibilidad. También se observó que el benceno presentó un comportamiento más similar a lo esperado, a diferencia del MTBE.

A manera de complementar el análisis, se realizaron gráficas por adsorbato, es decir confrontando los resultados de concentración remanente del benceno con el CAG (Figura 6.9) y la RIA (Figura 6.10), al igual que para el MTBE con el CAG (Figura 6.12) y la RIA (Figura 6.13). También se realizaron gráficas promedio de las concentraciones remanentes de las curvas de adsorción para el benceno con el CAG y RIA (Figura 6.11), al igual que para el MTBE con el CAG y RIA (Figura 6.14).

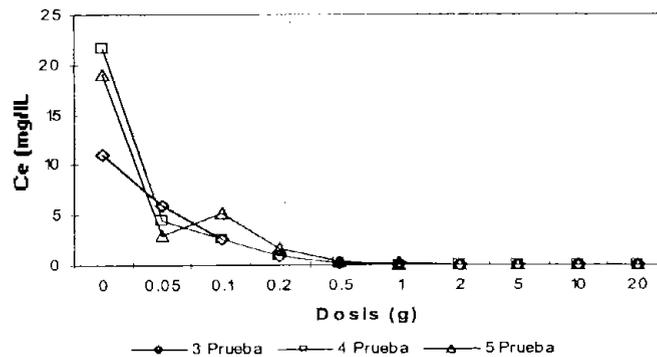


Figura 6.9 Curvas de adsorción del benceno con el CAG

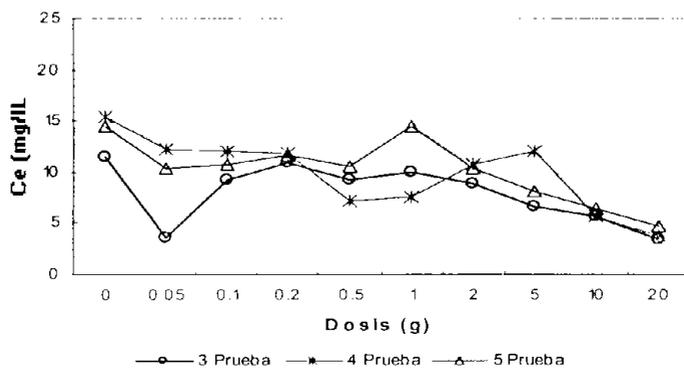


Figura 6.10 Curvas de adsorción del benceno con la RIA

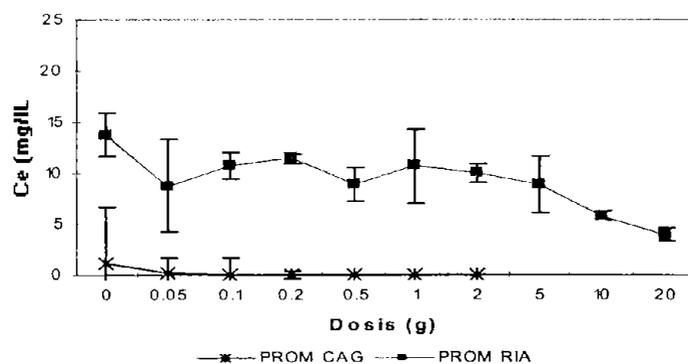


Figura 6.11 Promedio y desviación estándar del benceno con el CAG y RIA

El comportamiento del benceno con el CAG (Figura 6.9) fue mejor que con la RIA, ya que al aumentar la dosis de adsorbente la concentración se redujo, sumado a que la retención fue satisfactoria reflejado en nulas concentraciones remanentes. Para la RIA (Figura 6.10) la retención no fue tan satisfactoria, reflejado en concentraciones remanentes mayores, como también se presentaron mayores variaciones de las concentraciones remanentes en las pruebas, cuyo comportamiento fue muy irregular. Esta situación se refleja en la Figura 6.11 donde se observa mayores desviaciones para la RIA con el benceno.

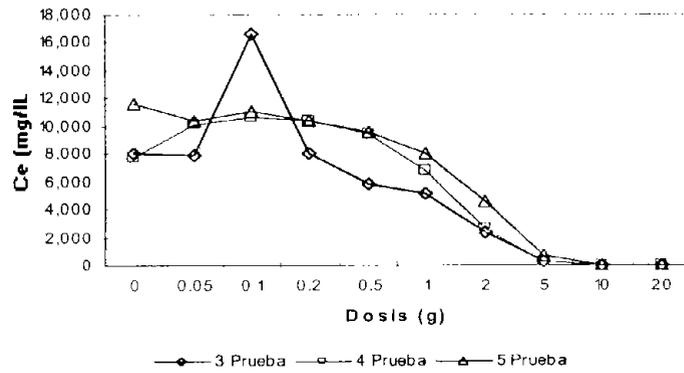


Figura 6.12 Curvas de adsorción del MTBE con el CAG

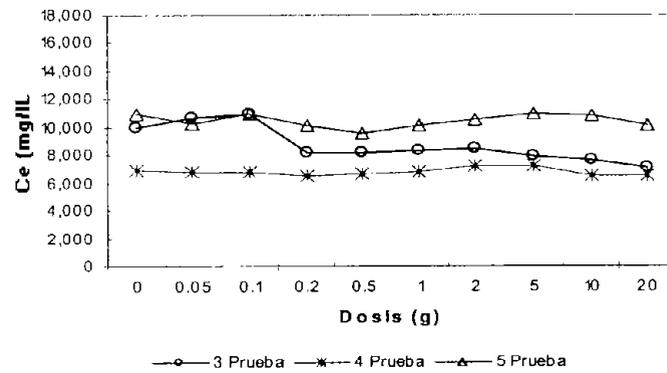


Figura 6.13 Curvas de adsorción del MTBE con la RIA

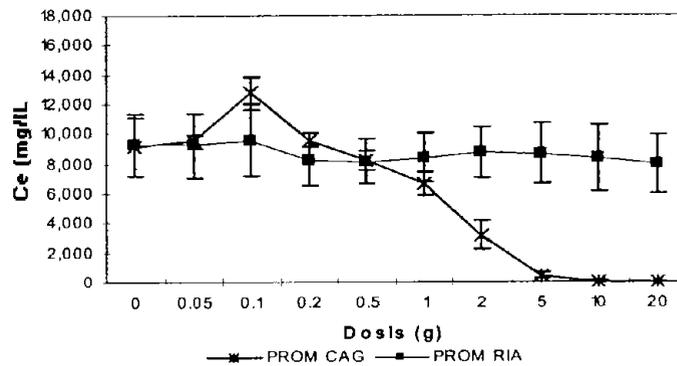


Figura 6.14 Promedio y desviación estándar del MTBE con el CAG y RIA

De la misma forma para el MTBE, se observa un mejor comportamiento con el CAG (Figura 6.12) que con la RIA (Figura 6.13), reflejado en retenciones mayores y una dinámica similar a lo esperado, en contraste a la RIA donde la situación fue contraria. Lo anterior se confirma al observar la variabilidad (Figura 6.14) que fue mayor con la RIA que con el CAG.

En la Tabla 6.6, independientemente del adsorbente usado, la variación fue relativamente uniforme (fila promedio de la diferencia entre pruebas) donde el benceno para cada absorbente presentó diferencias de concentración de 3.85 y 2.66 mg/L y el MTBE de 639.2 y 599.3 mg/L. Teniendo en cuenta que el agua contaminada aplicada tiene una concentración promedio de benceno de 14.04 mg/L y el MTBE de 8,753 mg/L, se concluye con base en el promedio entre pruebas que por cada 1 mg de benceno/L se volatilizan 0.23 mg/L y que en un 1 mg de MTBE/L se volatilizan 0.07 mg/L, esto indica que el benceno es más volátil con respecto al MTBE, lo cual era de esperar según la constante de la Ley de Henry (Lesser *et al.*, 2002), de ambos compuestos.

Lo anterior, obligó a observar la variación de las solubilidades y establecer sólo una concentración máxima de solubilidad para el MTBE y el benceno; calculando el promedio de las solubilidades máximas por contaminante (concentración control) en las diferentes pruebas realizadas hasta el momento. La Tabla 6.9 presenta una concentración promedio de solubilidad para el benceno de 14.04 mg/L y de 8,753 mg/L para el MTBE.

**Tabla 6.9** Promedio de las concentraciones máximas de solubilidad para el MTBE y benceno

PRUEBA		SOLUBILIDAD MAXIMA	
		BENCENO (mg/ L)	MTBE (mg/ L)
Dato experimental		5.08	6,020.80
CAG	3 <sup>ra</sup> Prueba	11.09	8,023.00
	4 <sup>ta</sup> Prueba	21.63	7,755.80
	5 <sup>ta</sup> Prueba	19.11	11,642.80
RIA	3 <sup>ra</sup> Prueba	11.48	9,982.40
	4 <sup>ta</sup> Prueba	15.46	6,917.60
	5 <sup>ta</sup> Prueba	14.43	10,930.00
Promedio		14.04	8,753.00

A pesar de realizar en cada prueba el mismo procedimiento, partiendo de asegurar la relación de mezcla de 131.57 mL de gasolina requieren 150 mL de agua, la variación se presentó, lo que confirma nuevamente cómo las características inherentes (solubilidad y volatilidad) de los compuestos reducen la reproducibilidad en los resultados. Lo anterior, se presentó a lo largo de la investigación, situación que imposibilitó conocer y predecir el comportamiento de las dos sustancias, principalmente del MTBE que presentó una mayor variabilidad. Esta situación que dificultó el estudio, no se menciona en ninguna otra investigación realizada, lo que conduce a tomar con reserva la metodología y circunstancias bajo las cuales se desarrollaron los experimentos hasta asegurar un comportamiento "relativamente" estable, sobrepasando incluso el comportamiento natural de las sustancias con base en las características fisicoquímicas de cada compuesto que indican un comportamiento especial. Para el caso del MTBE presenta una presión de vapor mayor a la del benceno y una constante de la Ley de Henry menor. Esto indica que a pesar de que el MTBE es más volátil, los vapores se pierden debido a la presión de vapor. Dichas características pudieron haber contribuido en el presente estudio reflejado en la variación referida.

**6.2.1 Análisis de las Curvas de Adsorción**

Para describir las cinéticas de adsorción se aplicaron las expresiones matemáticas más comunes: Freundlinch y Langmuir. De esta forma fue posible definir la capacidad de retención de cada adsorbente, al igual que elegir la dosis eficiente de adsorbente bajo el enfoque de máxima retención según concentración adsorbida. La aplicación de los diferentes modelos se pueden observar en las Tablas 6.10 y 6.11.

**Tabla 6.10** Isotherma de Freundlich

	I FREUNDLICH $q_e = K_f * C_e^{1/n}$											
	TERCERA PRUEBA				CUARTA PRUEBA				QUINTA PRUEBA			
	CAG		RIA		CAG		RIA		CAG		RIA	
	Benceno	MTBE	Benceno	MTBE	Benceno	MTBE	Benceno	MTBE	Benceno	MTBE	Benceno	MTBE
$1/n$	0.344	0.04	2.22	24.0 3	0.43	0.20	1.1314	32030	0.96	0.26	2.50	49.6
$K_f$	0.340	1.99	2.71	91.6	1.03	2.23	1.77	4.67	1.44	1.52	3.07	200.4
$R^2$	0.177	0.002	0.74	0.68	0.136	0.07	0.37	0.21	0.45	0.06	0.65	0.70

Tabla 6.11 Isoterma de Langmuir

I LANGMUIR $q_e = q_m \cdot b \cdot C_e / 1 + b \cdot C_e$												
	TERCERA PRUEBA				CUARTA PRUEBA				QUINTA PRUEBA			
	CAG		RIA		CAG		RIA		CAG		RIA	
	Benceno	MTBE	Benceno	MTBE	Benceno	MTBE	Benceno	MTBE	Benceno	MTBE	Benceno	MTBE
$1/q_m \cdot b$												
$q_m$	14.75	285.7	0.139	2.70	24.3	188.60	0.15	0.08	32.89	555.5	0.075	0.04
$1/bq_m \cdot m$												
$b$	0.79	0.007	0.063	$1.1 \cdot 10^{-1}$	1.54	0.02	0.08	0.00014	0.40	$3.7 \cdot 10^{-3}$	0.083	$9.9 \cdot 10^{-5}$
$R^2$	0.98	0.93	0.880	0.87	0.96	0.84	0.83	0.919	0.90	0.95	0.954	0.74

Los datos sombreados de las Tablas anteriores, presentan un factor de correlación cercano a uno, estableciendo así que el modelo de Langmuir es el que se ajusta mejor a los datos experimentales. En el caso del MTBE con la RIA (quinta prueba), se puede observar como el factor de correlación se ajusta de manera semejante a los dos modelos, ya que presenta también una  $R^2$  cercana a uno; sin embargo, se aproxima más al modelo de Langmuir, que al de Freundlich.

Lo anterior, difiere de estudios similares realizados, donde concluyen que la curva que se ajusta mejor a los datos experimentales es la de Freundlich. Por ejemplo, Lin & Huang (2000), emplearon las resinas Amborsorb 563, 572 y 600 y determinaron las capacidades de adsorción de éstas para retener BTEX; ellos no precisan la concentración de éstos en el agua utilizada, pero concluyen que la isoterma de Freundlich describió el equilibrio de adsorción un poco mejor que la isoterma de Langmuir.

Por su parte, Annesini *et al.*, (2000) experimentaron con la resina XAD4 la retención de MTBE y TBA (alcohol terbutílico) y reportaron que la isoterma de Freundlich da una satisfactoria correlación de los datos experimentales para los dos componentes. Sin embargo, no dieron datos de la concentración del agua de experimentación.

Yussa *et al.* (1996; en Chauthary *et al.*, 2002) encontraron que el equilibrio total de adsorción de un sistema multicomponente no podría ser descrito solamente por la isoterma de Freundlich, y que la concentración orgánica inicial tiene un significativo efecto en la curva de la curva. Estos autores confirman lo obtenido en este estudio, de cómo la isoterma de Langmuir ejemplifica mejor los datos experimentales, teniendo en cuenta que se trabajó con entradas máximas de concentración y bajo un sistema que involucra varios

componentes, partiendo del hecho que se experimentó con agua contaminada con gasolina. Sin embargo, las condiciones experimentales no son detalladas por los autores.

De manera gráfica se presentan las curvas seleccionadas en las tres pruebas analizadas (Figuras 6.15, 6.16, 6.17 y 6.18). Sólo se presentan las curvas que se ajustaron mejor a los datos experimentales, con base en el factor de correlación. Cabe hacer notar que las gráficas se construyeron únicamente con los datos que cumplieran con el principio: mayor dosis de adsorbente menor concentración remanente.

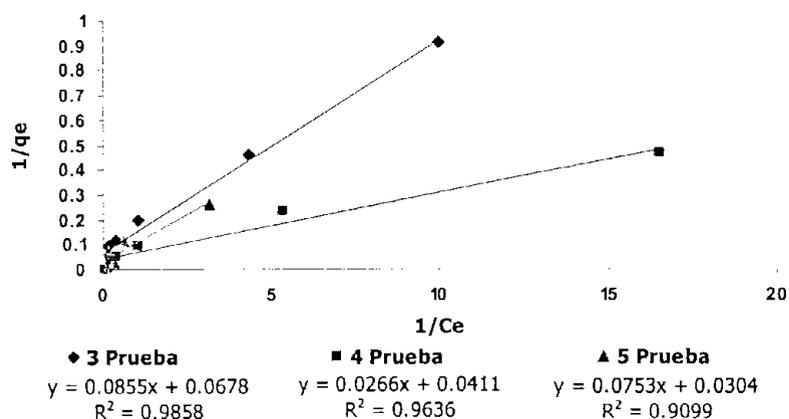


Figura 6.15 Isoterma de adsorción de Langmuir para el benceno en CAG

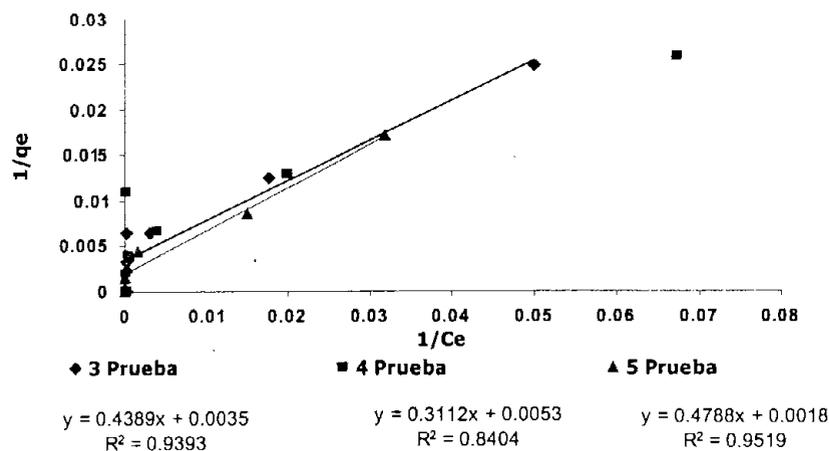


Figura 6.16 Isoterma de adsorción de Langmuir para el MTBE en CAG

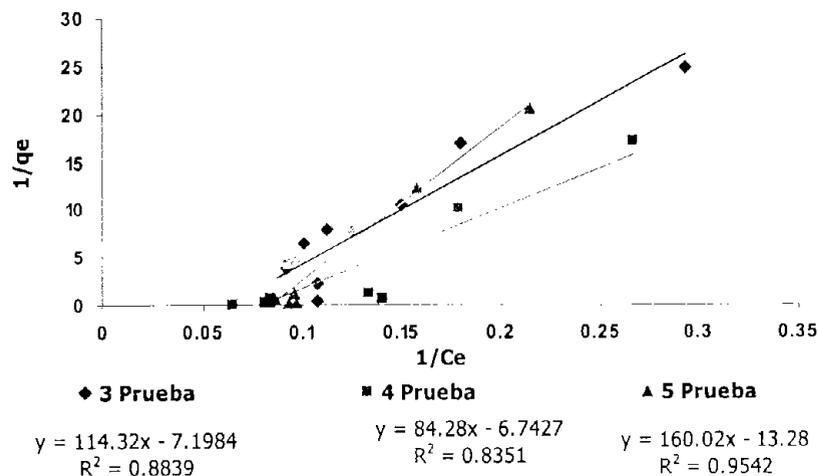


Figura 6.17 Isotherma de adsorción de Langmuir para el benceno en RIA

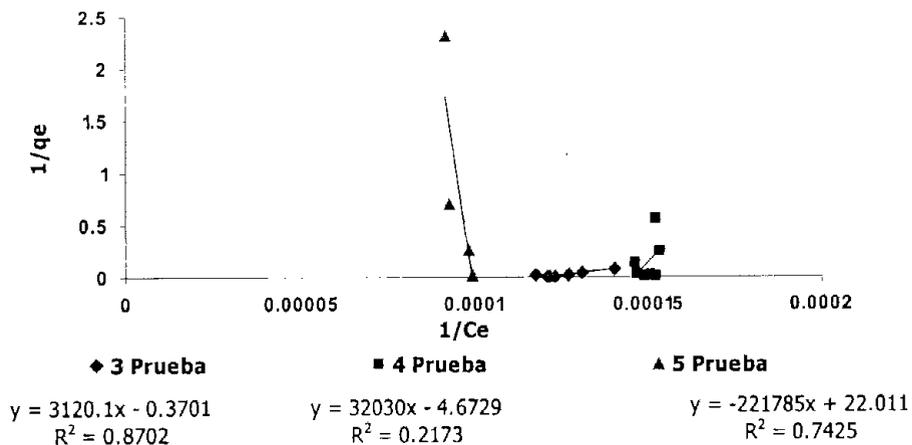


Figura 6.18 Isotherma de adsorción de Langmuir para el MTBE en RIA

### 6.2.1.1 Capacidades de Adsorción

A continuación, la Tabla 6.12, presenta de manera comparativa la capacidad máxima de adsorción ( $q_m$ ) calculada a partir de la isoterma de Langmuir, para los dos adsorbentes usados en las tres pruebas realizadas.

Tabla 6.12 Constantes de adsorción de las curvas seleccionadas

ADSORBENTES	BENCENO			MTBE		
	3 <sup>ra</sup> Prueba	4 <sup>ta</sup> Prueba	5 <sup>ta</sup> Prueba	3 <sup>ra</sup> Prueba	4 <sup>ta</sup> Prueba	5 <sup>ta</sup> Prueba
CAG	qm = 14.70	qm = 24.30	qm = 32.90	qm = 285.70	qm = 188.60	qm = 555.50
RIA	qm = 0.14	qm = 0.15	qm = 0.07	qm = 2.70	qm = 0.08	qm = 0.04

Se puede observar cómo el CAG es más efectivo en la retención del benceno y MTBE, en contraste con la RIA la cual no fue eficiente en la retención de ninguna de las dos sustancias. Esta observación se comprueba al ver la Tabla 6.5, en donde las concentraciones remanentes mínimas (máxima adsorción) con el CAG fueron de 0 mg/L para el benceno y 14.84 mg/L para el MTBE; lo que difiere de la RIA cuyas concentraciones remanentes para el benceno fueron de 3.416 mg/L y de MTBE de 6,553.6 mg/L. Se destaca la baja adsorción de la RIA principalmente para el MTBE, cuyas concentraciones remanentes a lo largo de las diferentes dosis se mantuvieron muy cercanos a la concentración de entrada, lo cual se explica más adelante.

Con respecto a la RIA, el trabajar a cualquier escala sería inútil, teniendo en cuenta la baja retención lograda tanto para el MTBE como para el benceno, por lo tanto se decidió descartarla y trabajar únicamente con el CAG que sí resultó ser efectivo en la retención de las dos sustancias con una dosis de 2 g de adsorbente donde se presentó una adsorción total (Tabla 6.3).

#### **6.2.1.2 Eficiencia de adsorción**

Para mayor claridad la Tabla 6.13, presenta comparativamente la cantidad adsorbida de adsorbato en mg, de la cual, se obtuvo porcentualmente la máxima y mínima adsorción alcanzada en cada prueba por adsorbente y por contaminante (Tabla 6.14).

**Tabla 6.13** Cantidades adsorbidas (mg)

DOSIS (g)	CAG						RIA					
	BENCENO			MTBE			BENCENO			MTBE		
	3 <sup>ra</sup>	4 <sup>ta</sup>	5 <sup>ta</sup>	3 <sup>ra</sup>	4 <sup>ta</sup>	5 <sup>ta</sup>	3 <sup>ra</sup>	4 <sup>ta</sup>	5 <sup>ta</sup>	3 <sup>ra</sup>	4 <sup>ta</sup>	5 <sup>ta</sup>
Control	1.109	2.163	1.911	802.3	775.58	1,164.28	1.147	1.5465	1.443	998.24	691.76	1,093
0.05	0.519	1.719	1.608	7.7	-238.08	124.74	0.7828	0.3175	0.413	-63.64	20.18	65.32
0.1	0.847	1.905	1.383	-853.36	-292.6	63.26	0.2169	0.352	0.364	-101.38	10.3	4.34
0.2	1.017	2.069	1.752	5.32	-263.82	127.6	0.053	0.362	0.285	186.66	35.16	85.86
0.5	1.086	2.144	1.880	216.68	-161.36	214.7	0.2181	0.831	0.398	175.84	27.96	135.48
1	1.099	2.157	1.911	293.91	90.82	356.98	0.1558	0.797	-0.012	171.12	7.78	84.86
2	1.109	2.163	1.911	569.605	508.46	713.14	0.2545	0.47	0.402	149.92	-25.96	44.18
5	1.109	2.163	1.911	771.408	750.226	1099.66	0.4815	0.344	0.639	211	-25.74	2.16
10	1.109	2.162	1.911	796.665	770.558	1157.59	0.5899	0.988	0.809	233	41.24	14.08
20	1.109	2.163	1.911	800.307	774.096	1161.16	0.8054	1.171	0.976	285.6	36.4	77.94

**Tabla 6.14** Eficiencias de Adsorción de la concentración máxima y mínima en las Curvas de adsorción

ADSORBENTE	[ ] Máxima y Mínima.	% DE ADSORCIÓN					
		BENCENO			MTBE		
		3 Prueba	4 Prueba	5 Prueba	3 Prueba	4 Prueba	5 Prueba
CAG	Máxima	100	100	100	99.7	99.8	99.7
	Mínima	46	81	73	0.6	12	5.4
RIA	Máxima	76	76	68	29	6	12.4
	Mínima	4.8	20	19	15	1.1	0.2

Nota : para las cantidades mínimas de adsorción, no se tuvieron en cuenta los valores negativos.

Lo anterior, permitió corroborar como el CAG resultó ser más eficiente con porcentajes de adsorción para el benceno comprendido entre 100% y 46% y para el MTBE entre 99.8% y 0.6 %; mientras la RIA presentó porcentajes de adsorción para el benceno entre 76% y 4.8% y para MTBE entre 29% y 0.2%. Con base en lo anterior, se observa que la resina no alcanzó para ninguna de las dos sustancias una óptima adsorción. También, según el porcentaje mínimo de retención, se vislumbra dificultad para retener al MTBE, en donde para los dos adsorbentes se presentan porcentajes bajos. Es importante mencionar que las concentraciones de benceno fueron significativamente menores que las concentraciones de MTBE, lo cual influye en la adsorción, pero a pesar de esto, el CAG resultó ser comparativamente superior en adsorción frente a la RIA, ya que presentó porcentajes de adsorción cercanos al 100% para las dos sustancias.

Establecer que el CAG fuera eficiente para retener el benceno fue concebido; pero frente a la retención del MTBE por parte de la resina que se suponía iba a ser retenido por ésta y no por el CAG, difiere de lo esperado. Lo anterior teniendo en cuenta la literatura (Annesini *et al.*, 2000; Lin & Huang, 2000) que mencionan como el MTBE es débilmente adsorbido por el CAG, de allí la intención de estudiar la retención con una resina.

Cabe mencionar que la comparación exacta de éste estudio con otros reportados en la literatura, no es posible, teniendo en cuenta que las concentraciones de MTBE utilizadas en ellos son menores, las sustancias empleadas son puras y no se utilizan resinas aniónicas, sino resinas carbonáceas, que no poseen ningún grupo funcional.

Davis & Powers (2000) trabajaron con varios adsorbentes y agua destilada al ser enriquecida con bicarbonato de sodio para simular agua subterránea con concentraciones de MTBE entre 5 mg/L y 2,500 mg/L. A partir de esos resultados establecen que las resinas carbonáceas (Ambersorb) tienen mayor capacidad que Filtrasorb 400, debido a que la capacidad de Ambersorb 572 para el MTBE a 1 mg/L es casi tres veces mayor que Filtrasorb 400, también que Ambersorb 563 puede adsorber cinco veces más la masa de MTBE que el carbón puede a esa misma concentración. Por lo tanto, concluyeron que Filtrasorb 400 no fue efectivo para remover el MTBE; sin embargo, alrededor de concentraciones de 600 mg/L Filtrasorb 400 fue más efectivo que Ambersorb 563.

Por otra parte, Davis & Powers (2000), demostraron que las resinas carbonáceas (Ambersorb) y el carbón gráfico poroso (Hypercarb) fueron significativamente más efectivas que Filtrasorb 400 y la resina acrílica Polysorb MP-1.

La American Water Works Association (AWWA, 1990) obtuvo datos de curvas de adsorción para el MTBE, a partir de éstas concluyó que Ambersorb 563 es seguramente la resina más promisoría a nivel industrial para remover el MTBE del agua. Lo inverosímil de lo anterior, es cómo las resinas en mención en su momento obtenidas de Rohm and Haas Co., dejaron de ser producidas recientemente, a pesar de haber obtenido buenos resultados según las investigaciones realizadas, al punto de ser algunas catalogadas como promisorias. Ésta situación, imposibilita su uso como una opción de tratamiento para el MTBE y también para el benceno. Esto último, debido a un estudio que evaluó la eficiencia de Ambersorb y Filtrasorb 400 en la retención de MTBE y *m*-xileno (usado como representante de BTEX), concluyendo que la resina preferencialmente adsorbe el *m*-xileno sobre el MTBE (Davis & Powers, 2000).

### **6.2.2 Análisis de los adsorbentes**

Con respecto a la resina de intercambio aniónico, que no presentó el desempeño esperado al no retener satisfactoriamente al MTBE, se comenta lo siguiente:

El MTBE es químicamente estable; sin embargo, al analizar la diferencia de electronegatividades entre sus elementos, el átomo más electronegativo (oxígeno) tiene una mayor capacidad para atraer electrones, lo que genera una carga parcial, denominada delta negativo. Por la presencia de esta carga negativa en el oxígeno de la molécula a pesar de saber que no es un ión, se consideró que podría retener al MTBE bajo el principio de intercambio iónico, por medio de una resina de intercambio aniónico. Sin embargo, por los resultados obtenidos, se presume que esta fuerza para atraer electrones por diferencia de electronegatividades no es lo suficientemente fuerte como para motivar una reacción de intercambio, lo cual llevó a confirmar que las resinas de intercambio iónico únicamente operan sobre iones, pero no sobre cargas parciales.

Sin embargo, los resultados de concentración remanente y porcentajes de retención en las curvas de adsorción realizadas, así como en la corrida de la columna, confirmaron una reducida retención. Este fenómeno se atribuyó a la estructura interna superficial de la resina cuyos pequeños y uniformes poros propician la adsorción pero en pequeñas cantidades; sin embargo, el mecanismo de retención exacto aún no es conocido (Anónimo, 1992).

### **6.3 Concentración de MTBE y benceno aplicadas en la columna**

El agua con la que se experimentó fue agua potable contaminada con gasolina Premium, cuya relación de mezcla permitió solubilizar la máxima cantidad de MTBE y benceno, logrando condiciones críticas de concentración. La idea de trabajar con estas concentraciones máximas, provino de la existencia de casos de contaminación extremos, cuya probabilidad de existir está en función de no tomar acciones preventivas. En México, la existencia de casos de contaminación con MTBE y benceno en agua subterránea, ha podido establecerse mediante estudios de caracterización, los cuales han sido manejados

de manera confidencial y cuyo monitoreo en diferentes pozos distribuidos a lo largo de la República, reportan concentraciones muy variadas. Por lo tanto, ésta técnica de tratamiento pretende ser aplicable como una solución a problemas de contaminación reales. Por otra parte, se trabajó con agua potable y no con agua subterránea, por dos razones importantes: la primera asegurar la disponibilidad en cantidad suficiente a lo largo de la investigación, y la segunda tratar de mantener características de concentración homogénea de componentes en el agua de experimentación, para con ello permitir condiciones controladas principalmente de pH y presencia de materia orgánica. La materia orgánica es un parámetro que interfiere en la capacidad de adsorción lo cual es precisado por Shih *et al.* (2003), quienes mencionan que la presencia de materia orgánica natural puede causar reducciones significativas en la capacidad de adsorción en el CAG, ya que interfiere en este proceso reduciendo el número de sitios disponibles por competencia y obstrucción de poros.

Con base en lo anterior, se hicieron mediciones de pH y contenido de carbono orgánico total en el agua potable, la cual presentó valores de pH de 7.46 y carbono orgánico total de 1.2 mg/L, los cuales concluyeron que no interfieren en el proceso de adsorción. Shih *et al.* (2003). El criterio para catalogar el contenido de COT de 1.2 mg/L como bajo – medio fue definido por los mismos autores. (Shih *et al.*, 2003) quienes establecieron concentraciones de 0.2 mg/L como bajo y de 3.2 mg/L como medio, concentraciones que son encontradas comúnmente en fuentes municipales de agua potable.

#### **6.4 Cinética de Adsorción**

El desarrollo de la cinética de adsorción arrojó los resultados que se presentan en la Tabla 6.15.

**Tabla 6.15** Cinética de Adsorción (CAG)

TIEMPO (h)	Ce – BENCENO (mg/L)	Ce – MTBE (mg/L)
Control	14.66	4,981.0
2	0	15,709.0
4	0	3,499.0
6	0	1,6271.6
8	0	9,412.4
10	0	1,2460.2

Ce: concentración remanente (mg/L)

Se observa que el benceno a las 2 horas se absorbió en su totalidad, mientras que para el MTBE no se pudo establecer ningún tiempo ya que los datos variaron considerablemente, lo cual confirma nuevamente la imposibilidad de reproducir el comportamiento del MTBE y la dificultad para estudiarlo. Los datos también indican que para alcanzar el tiempo de saturación para el MTBE, se necesitan más de 10 horas según la cinética de adsorción y más de 14 horas según las curvas de adsorción, para un reactor discontinuo.

A pesar de no poder establecer para el MTBE el tiempo de adsorción total, se realizó la corrida de la columna con un tiempo de retención de 4 horas, para así sobreestimar la capacidad de adsorción del sistema.

### 6.5 Puesta en marcha de la columna

La condición de operación fue asegurar un tiempo de retención de 4 h. Este tiempo se estipuló con base en la cinética de adsorción que indicó que a partir de 2 h se retuvo la totalidad de benceno (Tabla 6.15). La razón por la cual se optó por 4 horas y no 2 horas fue dar un tiempo mayor, ya que a escala piloto las condiciones cambian y podía cambiar lo esperado. Con base en este tiempo de retención se definió un caudal de salida de 37 mL/min, una toma de muestra cada media hora y un volumen de alimentación de 9 L aproximadamente.

### 6.5.1 Corridos de la Columna

Los detalles y resultados obtenidos de los experimentos en columna, tres con CAG y una con RIA, se presentan por separado en los siguientes incisos:

#### 6.5.1.1 Primera corrida de la Columna (CAG): Alimentación manual

**Tabla 6.16** Primera corrida de la Columna con CAG: alimentación manual

TIEMPO (h)	VOLUMEN ACUMULADO (mL)	GASTO (mL/min)	VELOCIDAD (cm/min)	CONCENTRACIÓN EN EL EFLUENTE	
				BENCENO (mg/L)	MTBE (mg/L)
Inicio	-	-	-	0.46	6,548.30
0:30	1,030	32.20	1.14	0	8.06
1	2,060	34.30	1.21	0	2,573.10
1:30	3,110	34.60	1.22	0	2,693.60
2	4,210	35.10	1.24	0	3,757.20
2:30	5,210	34.70	1.23	0	68.80
3	6,010	33.40	1.18	0	4,033.10
3:30	7,260	34.60	1.22	0	4,009.10
4	8,375	34.90	1.23	0	4,137.50
4:13	8,380	32.90	1.16	0	4,441.80

Volumen entrada - Volumen salida = 1033 mL  
 Volumen de las muestras extraídas (9 viales de 44 mL) = 396 mL  
 Volumen neto de pérdida de agua = 637 mL

La alimentación manual del agua contaminada conlleva variaciones en el caudal, que oscilaron entre 32 a 35 mL/min al momento de tomar cada media hora una muestra; sin embargo, al monitorear minuto a minuto el caudal, se encontraron variaciones comprendidos entre 41 y 31 mL/min. Se observó una pérdida neta de agua contaminada de 637 mL, ocurrida al momento de alimentar el sistema, debido a escurrimiento por descuidos operativos.

Frente a las concentraciones del efluente con el transcurso del tiempo (Tabla 6.16), se observaron bajas concentraciones de benceno y MTBE en el agua de alimentación con valores de 0.458 mg/L de benceno y 6,548.3 mg/L de MTBE, las cuales se apartan de las concentraciones típicas obtenidas a lo largo del estudio. Esta circunstancia, se presume, permitió que la totalidad del benceno se retuviera a la media hora de haberse alimentado la columna, similar al MTBE que presentó gran retención en la primera media hora

(58,862 mg de MTBE) (Tabla 6.17), pero en los subsecuentes tiempos de monitoreo, como era de esperarse la retención disminuyó. Se tuvo que prescindir del dato correspondiente a 2 horas 30 minutos, ya que no concuerda con las concentraciones precedentes, ni subsiguientes. Se podría pensar lo mismo del dato de concentración a los 30 minutos, pero éste es un comportamiento esperado teniendo en consideración que el adsorbente se encuentra virgen y con su máxima capacidad de adsorción.

**Tabla 6.17** Absorción en la primera corrida de la columna con CAG

TIEMPO (h)	C/C <sub>0</sub> MTBE	CONCENTRACIÓN EN EL EFLUENTE * MTBE			EFICIENCIA DE RETENCIÓN (%)
		C <sub>e</sub> (mg)	X (mg)	q <sub>e</sub> (mg/g)	
Inicio	0	58,934.7	0	0	
0:30	0.0012	72,567.0	58,862.1	226.4	100
1	0.3929	23,157.9	35,776.8	137.6	61
1:30	0.4113	24,242.4	34,692.3	133.4	59
2	0.5738	33,814.8	25,119.9	96.6	43
2:30	8.5326	58,315.5	58,315.5	224.3	99
3	0.6159	36,297.9	22,636.8	87.1	38
3:30	0.6122	36,081.9	22,852.8	87.9	39
4	0.6318	37,237.5	21,697.2	83.5	37
4:13	0.6783	39,976.2	18,958.5	72.9	32

\*en los cálculos no se tuvo en cuenta al benceno debido a que su concentración fue de 0 mg/L.

Donde  
 C<sub>e</sub> concentración del efluente  
 X cantidad adsorbida  
 q<sub>e</sub> cantidad adsorbida por gramo de adsorbente  
 C/C<sub>0</sub> relación concentración de salida, concentración de entrada

En vista de que los resultados de control en la primera corrida de la columna salieron muy bajos comparados con los manejados a lo largo de la investigación (aproximadamente de 14 mg/L de benceno y 8,750 mg/L de MTBE), se realizó una prueba para tener un indicio de la causa de dicho descenso en las concentraciones. Se tiene la sospecha que esta variación haya sido por una excesiva manipulación de las muestras, que motivó la volatilización de los compuestos al momento de preparar los 9 L de agua contaminada. Por lo tanto, a continuación se pretende dar una explicación: para obtener los 9 L de agua de alimentación, fue necesario hacer 8 mezclas de agua con gasolina. Cada mezcla se realizó en un embudo de separación según el procedimiento descrito en el inciso 5.5. A medida que se obtenía el agua contaminada, ésta se colocaba en un recipiente donde se vertían las siguientes mezclas hasta tener el volumen total requerido de agua contaminada; esto con el fin de asegurar una mezcla homogénea en la experimentación.

Sumado a lo anterior, para facilitar la alimentación de manera manual se transfirió dicha agua en recipientes de 500 mL, lo cual conllevó a muchos transvases.

Con base en lo anterior y para verificar la concentración de entrada se propuso la realización de otra prueba que consistió en obtener de nuevo los 9 L de agua contaminada, pero esta vez se tomó una muestra de la mezcla total del agua contaminada, como también del agua de un solo embudo de separación. Esto permitió definir en que etapa ocurren las pérdidas por volatilización. Los resultados de dicha práctica, se pueden observar en la Tabla 6.18.

**Tabla 6.18** Resultados de concentración de la mezcla total (9L) y de una mezcla en el embudo de separación (1 L. aproximadamente)

PROVENIENCIA DE MUESTRA	BENCENO (mg/L)	MTBE (mg/L)
Toda la mezcla	13.67	18,957.0
Un solo embudo separación	11.88	16,432.0

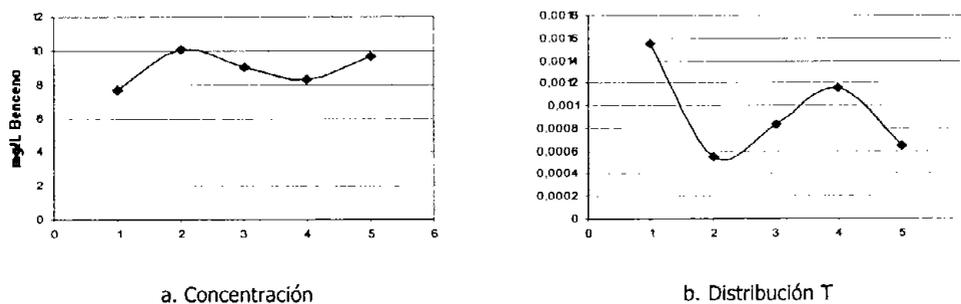
Los resultados de la prueba anterior indican que las pérdidas en la concentración suceden al momento de transvasar el agua a los recipientes de 500 mL o al momento de alimentar la columna, ya que los resultados de las dos muestras analizadas presentaron concentraciones similares, lo que confirma su significativa "variabilidad" baja, bajo conocimiento de su variación propia.

Complementario a lo anterior, a manera de conocer y explicar el comportamiento de los compuestos frente a su variabilidad, se realizó el análisis del agua contaminada con gasolina a cinco de las ocho mezclas (embudos de separación) necesarias para obtener los 9 L del agua contaminada. Los resultados del análisis se observan en la Tabla 6.19. Se puede observar que la variación entre los compuestos fue similar; sin embargo, el porcentaje de variación refleja una cantidad considerable, de 10.9% para el benceno y 8.2% para el MTBE.

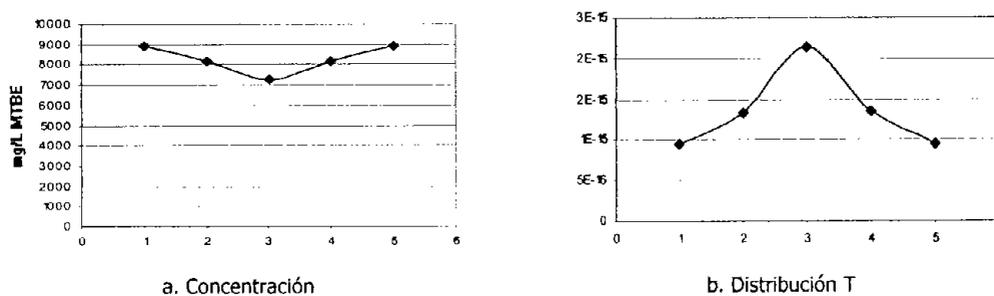
**Tabla 6.19** Resultados de concentración del agua contaminada de cinco embudos de separación de un total de ocho, para obtener los 9 L de volumen de alimentación

NO. DE MEZCLA AGUA CONTAMINADA	BENCENO (mg/L)	MTBE (mg/L)
2	7.675	8,911.4
3	10.075	8,185.0
6	9.040	7,278.8
7	8.300	8,161.0
8	9.677	8,936.8
Media Aritmética	8.949	8,294.6
Desviación Standar	0.976	680.9
% variabilidad	10.9	8.2

Con lo anterior se recurrió a la aplicación de la distribución T de Student (Spiegel *et al.*, 2001; Zarate de Lara & Infante, 1988), a manera de ajustar los datos a una distribución normal, que indica si es posible que los datos se ubiquen en una porción en la parte central de la curva, demostrando que la mayoría de los datos no varían. La aplicación de esta herramienta puede verse en las Figuras 6.19 y 6.20.



**Figura 6.19** Concentración de benceno en el agua contaminada



**Figura 6.20** Concentración de MTBE en el agua contaminada

De acuerdo a las gráficas de las Figuras 6.19 y 6.20, inciso a, el benceno es más estable que el MTBE; respecto a la distribución el MTBE tiene mayor variación, de allí la amplitud y comportamiento normal, en contraste al benceno. Sin embargo, el reducido número de muestras impidieron definir el comportamiento de manera estadística de las sustancias.

Se optó por realizar una segunda corrida de la columna con alimentación manual, a manera de comprobar lo mencionado anteriormente.

#### **6.5.1.2 Segunda corrida de la Columna (CAG): Alimentación manual**

La corrida de la segunda columna fue realizada bajo la misma metodología de la primera, esto es tiempo de retención de 4 horas, caudal de salida 37 mL/min, volumen de alimentación de agua contaminada 9 L, toma de muestra cada media hora, con excepción de los primeros 30 min donde se decidió tomar la muestra cada 10 min con el fin de conocer el comportamiento de retención especialmente para el benceno, ya que los resultados de la primera columna reflejaron gran adsorción en estos primeros 30 min.

Los resultados de la corrida de la columna se encuentra en la Tabla 6.20, se observa un perfeccionamiento de la técnica, ya que los resultados de concentración del agua de alimentación y pérdida neta de agua, se encuentran más cerca de las concentraciones manejadas en la investigación y disminución, respectivamente. Se observa también en la Tabla 6.21, una significativa adsorción en los primeros tiempos, especialmente con el benceno donde a los 10 min se retuvo en su totalidad, mientras el MTBE también redujo mucho su concentración principalmente en los primeros 30 min y en menor medida hasta las 2 h 30 min. Para el MTBE el CAG se saturó a las 4 h.

Los resultados obtenidos en esta segunda corrida fueron muy satisfactorios, sin embargo, a manera de reproducir condiciones reales de operación a una escala mayor se decidió realizar la alimentación del agua contaminada mediante bombeo.

**Tabla 6.20** Segunda corrida en la columna con CAG: alimentación manual

TIEMPO (h)	VOLUMEN ACUMULADO (mL)	GASTO (mL/min)	VELOCIDAD (cm/min)	CONCENTRACION EN EL EFLUENTE	
				BENCENO (mg/L)	MTBE (mg/L)
Inicio				8.6	7,571.40
0:10	350	35.00	1.23	0	0.12
0:20	680	34.00	1.20	0	0.02
0:30	1,025	34.16	1.20	0	0.04
1	2,115	35.25	1.24	0	1.04
1:30	3,202	35.57	1.25	0	110.40
2	4,257	35.47	1.25	0	1,773.40
2:30	5,310	35.40	1.25	0	3,721.80
3	6,377	35.42	1.25	0	4,636.80
3:30	7,508	35.75	1.26	0	5,182.80
4	8,517	35.48	1.24	0	7,614.80
4:13	8,682	35.14	1.24	0	5,506.20

Volumen entrada - Volumen salida = 318 mL  
 Volumen de las muestras (12 viales de 24 mL) = 288 mL  
 Volumen de pérdida neta de agua = 30 mL

**Tabla 6.21** Absorción en la segunda corrida de la columna (CAG)

TIEMPO (h)	C/ C <sub>0</sub> MTBE	CONCENTRACIÓN EN EL EFLUENTE *			EFICIENCIA DE RETENCIÓN (%)
		C <sub>e</sub> (mg)	X (mg)	q <sub>e</sub> (mg/g)	
Inicio	0	68,142.60	68,142.60	262.09	
0:10	1.599E-05	1.09	68,141.50	262.08	100
0:20	3.262E-06	0.22	68,142.30	262.09	100
0:30	4.728E-06	0.32	68,142.20	262.09	100
1	0.0001381	9.41	68,133.10	262.05	99
1:30	0.015	993.60	67,149.00	258.27	98
2	0.234	15,960.60	52,182.00	200.70	76
2:30	0.492	33,496.20	34,646.40	133.26	50
3	0.612	41,731.20	26,411.40	101.58	39
3:30	0.685	46,645.20	21,497.40	82.68	31
4	1.006	68,533.20	-390.60	-1.50	----
4:13	0.727	49,555.80	18,586.80	71.49	27

\*en los cálculos no se tuvo en cuenta al benceno debido a que su concentración fue de 0 mg/L.  
 Donde  
 C<sub>e</sub> concentración del efluente  
 X cantidad adsorbida  
 Q<sub>e</sub> cantidad adsorbida por gramo de adsorbente  
 C/C<sub>0</sub> relación concentración de salida, concentración de entrada

**6.5.1.3 Tercera corrida de la Columna (CAG): Alimentación por bombeo**

Esta corrida mantuvo las mismas condiciones operativas de la segunda, salvo la alimentación del agua contaminada que fue realizada por medio de una bomba peristáltica de canales, que maneja un caudal máximo de 36 mL/min. Los resultados de la corrida se encuentran en la Tabla 6.22.

**Tabla 6.22** Tercera corrida en la columna con CAG: alimentación por bombeo

TIEMPO (h)	VOLUMEN ACUMULADO (mL)	GASTO (mL/min)	VELOCIDAD (cm/min)	CONCENTRACION EN EL EFLUENTE	
				BENCENO (mg/L)	MTBE (mg/L)
Inicio				3.32	9,194.20
0:10	360	36.00	1.27	0.04	31
0:20	700	35.00	1.23	0	0.1799
0:30	1,050	35.00	1.23	0	0.5781
1	2,140	35.60	1.26	0	0.7418
1:30	3,227	35.85	1.26	0	0.7911
2	4,227	35.22	1.24	0	1.3880
2:30	5,290	35.26	1.24	0	502.50
3	6,357	35.31	1.24	0	5,657.50
3:30	7,488	35.65	1.26	0	9,064.60
4	8,497	35.04	1.23	0	8,000.40
4:13	8,932	35.12	1.24	0	<b>10,592.60</b>

Volumen entrada - Volumen salida = 368 mL  
 Volumen de las muestras extraídas (12 viales de 44 mL) = 288 mL  
 Volumen neto de pérdida de agua = 80 mL

Se puede observar que hubo una pérdida de 80 mL de agua, debido a un descuido operativo al montar la columna y no unir adecuadamente el recipiente alimentador a la columna, lo cual provocó una fuga. Con respecto a la concentración del efluente, se observa y confirma una total adsorción del benceno a los 10 min, como también del MTBE donde a los 10 min reporta una significativa adsorción (Tabla 6.23) la cual mejora en los subsiguientes 30 min, resultando ser aún efectivo a las 2h 30 minutos.

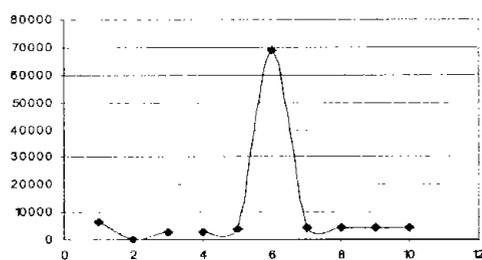
**Tabla 6.23** Absorción en la tercera corrida de la columna con CAG

TIEMPO (h)	C/C <sub>0</sub> Benceno	CONCENTRACIÓN EN EL EFLUENTE * Benceno			EFICIENCIA DE RETENCIÓN (%)	C/C <sub>0</sub> MTBE	CONCENTRACIÓN EN EL EFLUENTE * MTBE			EFICIENCIA DE RETENCIÓN (%)
		Ce (mg)	X (mg)	qe (mg/g)			Ce (mg)	X (mg)	qe (mg/g)	
Inicio	3.32	29.880	29.88	0.115		0	82,747.80	82,747.80	318.261	
0:10	0.1415	0.423	29.45	0.113	98.5	0.0033717	279	82,468.80	317.188	99.6
0:20	0	0	29.88	0.115	<b>100.0</b>	1.957E-05	1.6191	82,746.18	318.255	99.9
0:30	0	0	29.88	0.115	100.0	6.288E-05	5.2029	82,742.60	318.241	99.9
1	0	0	29.88	0.115	100.0	8.068E-05	6.6762	82,741.12	318.235	99.9
1:30	0	0	29.88	0.115	100.0	8.604E-05	7.1199	82,740.68	318.233	99.9
2	0	0	29.88	0.115	100.0	0.000151	12.492	82,735.31	318.213	99.9
2:30	0	0	29.88	0.115	100.0	0.054654	4522.50	78,225.30	300.867	<b>94</b>
3	0	0	29.88	0.115	100.0	0.6153336	50,917.50	31,830.30	122.424	38
3:30	0	0	29.88	0.115	100.0	0.9859042	81,581.40	1,166.40	4.486	1.4
4	0	0	29.88	0.115	100.0	0.8701573	72,003.60	10,744.20	41.324	13
4:13	0	0	29.88	0.115	100.0	1.1520959	95,333.40	-12,585.60	-48.406	----

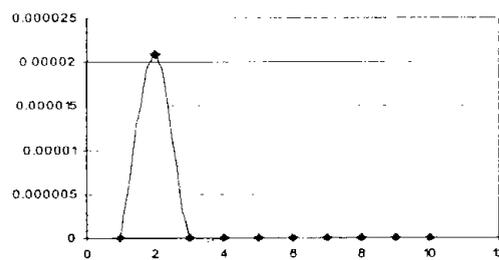
Donde  
 Ce concentración del efluente  
 X cantidad adsorbida  
 Qe cantidad adsorbida por gramo de adsorbente  
 C/C<sub>0</sub> relación concentración de salida, concentración de entrada

*Revisión estadística de las corridas en la columna con CAG*

De las corridas de la columna con CAG, a manera de explicar su variabilidad, se aplicó la distribución estadística T de Student, que permitió observar si es posible con los resultados de concentración, ajustarlos a una curva normal, lo cual indica que la mayoría de valores se ubican mayoritariamente en un área, esto demuestra que no se presentó gran variación. La aplicación de ésta herramienta estadística se puede observar en las Figuras 6.21, 6.22 y 6.23. Se debe aclarar que este procedimiento únicamente se efectuó para el MTBE teniendo en cuenta que el benceno se adsorbió a los 10 minutos, por lo tanto su comportamiento fue homogéneo.

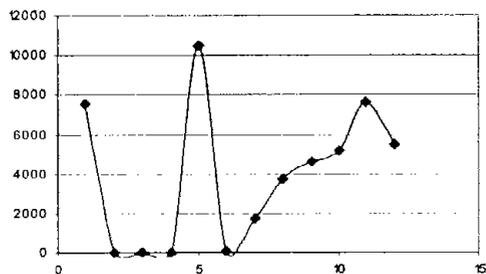


a. Concentración de MTBE vs. No. de muestra

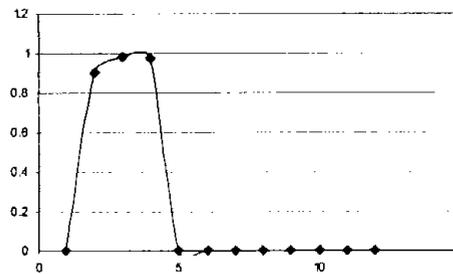


b. Distribución T

**Figura 6.21** Concentración MTBE en la primera corrida de la columna



a. Concentración de MTBE vs. No. de muestra



b. Distribución T

**Figura 6.22** Concentración MTBE en la segunda corrida de la columna

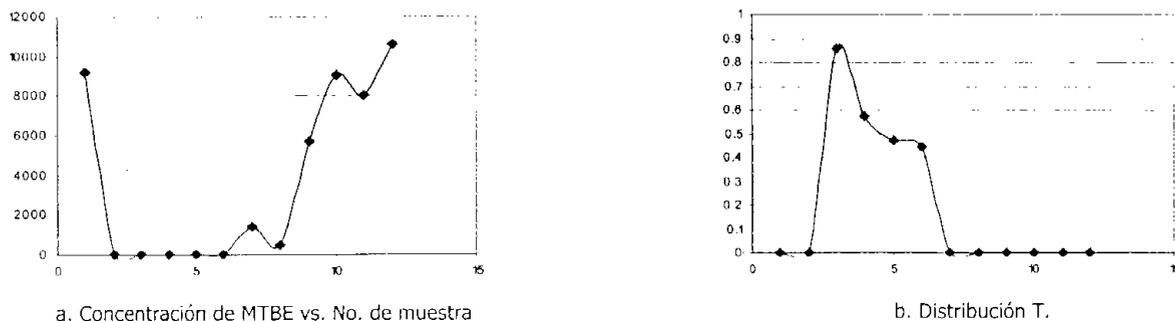


Figura 6.23 Concentración MTBE en la tercera corrida de la columna

6.5.1.4 Primera corrida de la Columna (RIA): Alimentación por bombeo

A manera de conocer el comportamiento de la RIA, se decidió realizar una corrida de la columna totalmente llena con la RIA, a pesar de no haber obtenido resultados satisfactorios frente a la retención del benceno y de MTBE.

La corrida de esta columna fue hecha bajo las mismas condiciones de las columnas con CAG. Cabe mencionar que previo al arranque de la columna, la resina fue preparada y empacada según se especificó en el inciso 5.8. El reporte de la corrida se encuentra en la Tabla 6.24.

Tabla 6.24 Primera corrida con RIA: alimentación por bombeo

TIEMPO (h)	VOLUMEN ACUMULADO (mL)	GASTO (mL/min)	VELOCIDAD (cm/min)	CONCENTRACION EN EL EFLUENTE	
				BENCENO (mg/L)	MTBE (mg/L)
Inicio				5.87	35,043.40
0:10	350	35.00	1.23	0.29	25,889.00
0:20	715	35.00	1.26	1.65	21,675.60
0:30	1,055	35.00	1.24	2.66	22,111.80
1	2,113	35.00	1.24	3.96	20,199.40
1:30	3,183	35.6	1.25	4.31	13,368.60
2	4,118	34.3	1.21	3.97	13,842.40
2:30	5,103	34.02	1.20	5.58	10,304.60
3	6,308	35.04	1.23	3.52	10,251.20
3:30	7,308	34.08	1.23	4.57	9,571.20
4	8,163	35.01	1.20	3.64	6,396.20
4:13	8,703	34.12	1.20	3.89	9,527.20

Volumen entrada - Volumen salida = 297 mL  
 Volumen de las muestras extraídas (12 viales de 24 mL) = 288 mL  
 Volumen neto de pérdida de agua = 9 mL

Se puede observar que no hubo una pérdida importante de agua. Frente a la concentración del efluente se observa una notable reducción del benceno a los 10 minutos (0.29 mg/L), sin embargo esta concentración fue en aumento hasta lograr la "saturación" a las 2 h 30 minutos, que indica una capacidad reducida de retención en comparación al CAG. Frente al MTBE se observa retención, siendo significativa en los últimos tiempos; (Tabla 6.25) lo cual difiere del comportamiento de adsorción y es evidentemente un fenómeno contrario al comportamiento del CAG.

**Tabla 6.25** Absorción en la primera corrida de la columna con RIA

TIEMPO (h)	C/C <sub>0</sub> Benceno	CONCENTRACIÓN DEL EFLUENTE * Benceno			Eficiencia de retención (%)	C/C <sub>0</sub> MTBE	CONCENTRACIÓN EN EL EFLUENTE * MTBE			Eficiencia de retención (%)
		Ce (mg)	X (mg)	qe (mg/g)			Ce (mg)	X (mg)	qe (mg/g)	
Inicio	0.000	52.83	52.83	0.203		0	315,390.60	315,390.60	1213.04	
0:10	0.049	2.61	50.22	0.193	95.06	0.739	233,001.00	82,389.60	316.88	26
0:20	0.282	14.90	37.94	0.146	71.81	0.619	195,080.40	120,310.20	462.73	38
0:30	0.454	23.96	28.86	0.111	<b>54.64</b>	0.631	199,006.20	116,384.40	447.63	37
1	0.676	35.71	17.12	0.066	32.41	0.576	181,794.60	133,596.00	513.83	42
1:30	0.735	38.81	14.01	0.054	26.53	0.381	120,317.40	195,073.20	750.28	61
2	0.678	35.80	17.03	0.066	32.24	0.395	124,581.60	190,809.00	733.88	60
2:30	0.951	50.22	2.61	0.010	<b>4.94</b>	0.294	92,741.40	222,649.20	856.34	70
3	0.601	31.75	21.08	0.081	39.91	0.293	92,260.80	223,129.80	858.19	70
3:30	0.779	41.18	11.65	0.045	22.06	0.273	86,140.80	229,249.80	881.73	73
4	0.621	32.81	20.02	0.077	37.90	0.183	57,565.80	257,824.80	991.63	82
4:13	0.664	35.06	17.77	0.068	50.79	0.272	85,744.80	229,645.80	883.25	73

### 6.5.2 Curvas de Ruptura

Frente al desempeño del adsorbente, se recurrió a las curvas de ruptura que permiten observar el funcionamiento del adsorbente en función de su agotamiento (Shih *et al.*, 2002), ya que definen el tiempo en el cual el adsorbente es eficiente y el momento en el cual se satura. Las curvas se desarrollaron para las tres corridas de la columna con CAG como también para la única corrida de la columna con la RIA. Previamente se elaboró la Tabla 6.26 que es un resumen extraído de las Tablas 6.17, 6.21 y 6.23, incluye los datos de concentración en el efluente, la relación C/C<sub>0</sub> y el porcentaje de eficiencia de adsorción en las tres corridas con el CAG; así también se elaboró la Tabla 6.27, que presenta los datos procesados de la corrida con la RIA (Tabla 6.25). A partir de la información de las Tablas 6.26 y 6.27 se construyeron las gráficas de las Figuras 6.24 y 6.25, respectivamente, que corresponde a las curvas de ruptura.

Tabla 6.26 Resumen de resultados de concentración y eficiencias de adsorción en las tres corridas en columna con CAG

TIEMPO (h)	PRIMERA CORRIDA				SEGUNDA CORRIDA				TERCERA CORRIDA							
	CONCENTRACIÓN EN EL EFLUENTE (mg/L)		C/C <sub>0</sub> Benceno	C/C <sub>0</sub> MTBE	% Adsorción MTBE	CONCENTRACIÓN EN EL EFLUENTE (mg/L)		C/C <sub>0</sub> Benceno	C/C <sub>0</sub> MTBE	% Adsorción MTBE	CONCENTRACIÓN EN EL EFLUENTE (mg/L)		C/C <sub>0</sub> Benceno	C/C <sub>0</sub> MTBE	% Adsorción Benceno	% Adsorción MTBE
	Benceno	MTBE				Benceno	MTBE				Benceno	MTBE				
Control	0.58	6,548.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0:10	-	-	-	-	8.6	7,571.40	0	1.60E-05	100	0.05	0.01416	0.00337	98	99.6		
0:20	-	-	-	-	0	0.12	0	3.76E-06	100	0	0.180	0	1.96E-05	100	99.9	
0:30	0	8,063.0	0	1.2313	0	0.036	0	4.73E-06	100	0	0.578	0	6.29E-05	100	99.9	
1	0	2,573.1	0	0.3929	0	1.045	0	1.38E-04	99.9	0	0.742	0	8.07E-05	100	99.9	
1:30	0	2,693.6	0	0.4113	0	110.40	0	0.015	98	0	0.791	0	8.60E-05	100	99.9	
2	0	3,757.2	0	0.5738	0	1,773.40	0	0.234	76	0	1.388	0	0.00915	100	99.9	
2:30	0	68.8	0	0.0105	0	3,721.80	0	0.492	51	0	502.50	0	0.05465	100	95	
3	0	4,033.1	0	0.6159	0	4,636.80	0	0.612	39	0	5,657.50	0	0.61533	100	38	
3:30	0	4,009.1	0	0.6122	0	5,182.80	0	0.685	31	0	9,064.60	0	0.98590	100	1.4	
4	0	4,137.5	0	0.6318	0	7,614.80	0	1.006	28	0	8,000.40	0	0.87016	100	13	
4:15	0	4,441.8	0	0.6783	0	5,506.20	0	0.727	28	0	10,592.6	0	1.15210	100	---	

Para la primera y segunda corrida, la eficiencia de adsorción para el benceno no se pudo calcular ya que a los 10 minutos se adsorbió totalmente.

Tabla 6.27 Resumen de resultados de concentración y eficiencia de adsorción en la corrida en columna con RIA

TIEMPO (h)	CONCENTRACIÓN EN EL EFLUENTE (mg/L)		C/C <sub>0</sub> Benceno	C/C <sub>0</sub> MTBE	% Adsorción Benceno	% Adsorción MTBE
	Benceno	MTBE				
Control	5.870	35,043.40	-	-	-	-
0:10	0.290	25,889.00	0.049	0.739	95.06	26
0:20	1.655	21,675.60	0.282	0.619	71.81	39
0:30	2.662	22,111.80	0.454	0.631	54.64	37
1	3.967	20,199.40	0.676	0.576	32.41	42
1:30	4.312	13,368.60	0.735	0.381	26.53	61
2	3.977	13,842.40	0.678	0.395	32.24	60
2:30	5.580	10,304.60	0.951	0.294	4.94	70
3	3.527	10,251.20	0.601	0.293	39.91	71
3:30	4.575	9,571.20	0.779	0.273	22.06	73
4	3.645	6,396.20	0.621	0.183	37.90	82
4:15	3.895	9,527.20	0.664	0.272	50.79	73

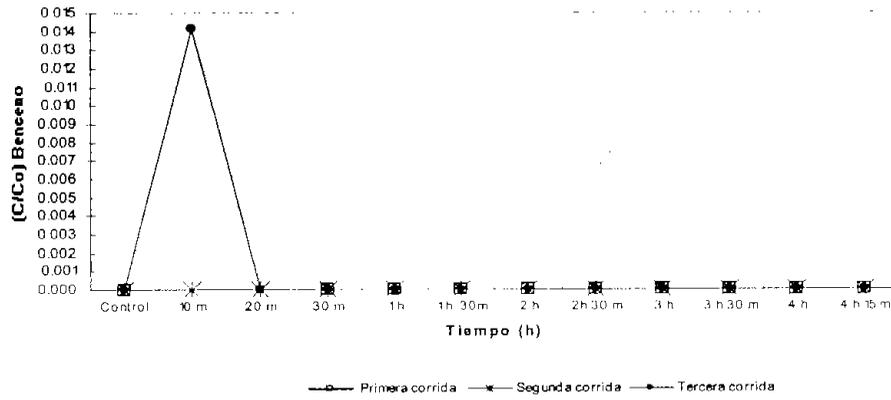


Figura 6.24 Curva de ruptura de las corridas de la columna con CAG: benceno

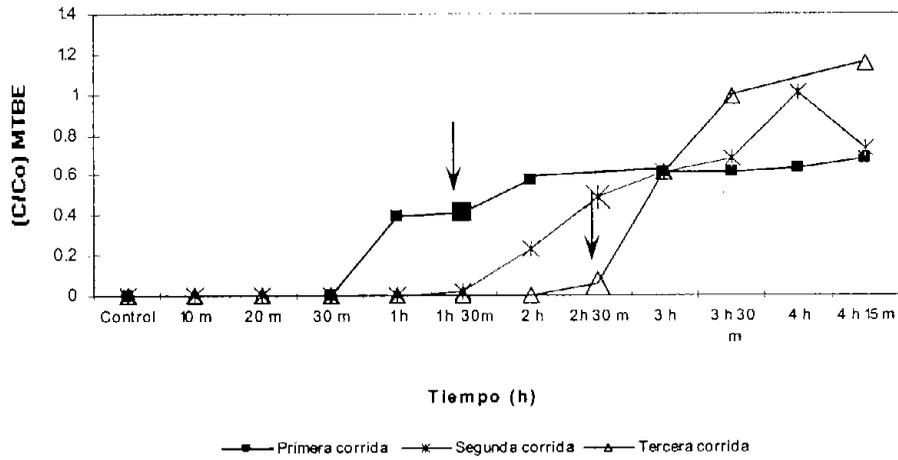


Figura 6.25 Curva de ruptura de las corridas de la columna con CAG: MTBE

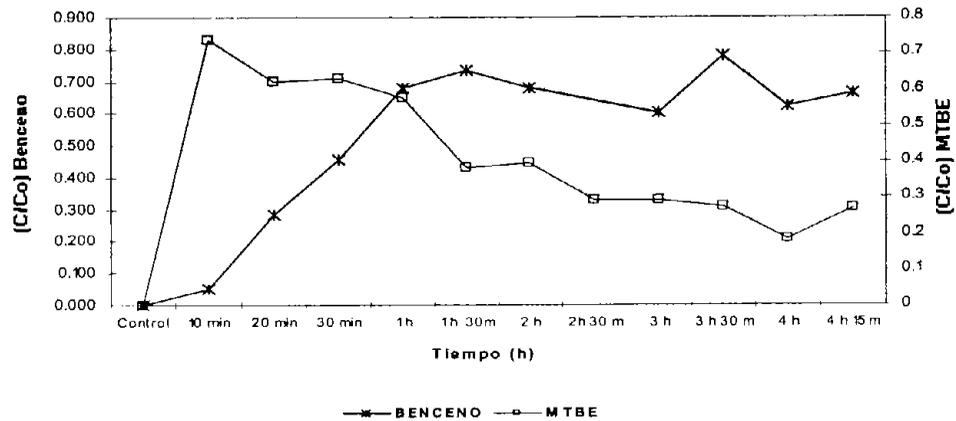


Figura 6.26 Curva de ruptura de la corrida de la columna con RIA: benceno y MTBE

### 6.5.2.1 Curvas de ruptura con CAG

Se puede establecer que el CAG presenta una gran capacidad de adsorción para la retención de benceno, ya que a los diez minutos para las tres corridas se absorbió en su totalidad (eficiencia de adsorción del 100%), por lo cual no se pudo establecer el tiempo de ruptura y menos el de saturación (Figura 6.24), lo cual refleja que el sistema soporta mayores concentraciones de benceno.

Respecto al MTBE se pudo establecer el tiempo de ruptura en las tres corridas (Figura 6.25) y de saturación en dos de las tres corridas realizadas.

En la primera corrida para el MTBE se puede observar a la 1 h 30 min, cómo la capacidad de adsorción se acerca al 50% de agotamiento (Figura 6.25, marcado con flecha), lo que lleva a predecir, que cercano a este tiempo, el adsorbente inicia a ser ineficiente, pero se podría aceptar hasta 2 horas, ya que la capacidad sobrepasa por poco el 50%. Lo anterior, se confirma al ver la Tabla 6.26, la cual indica que a la 1 h 30 min, hay una eficiencia de adsorción del 59%, tratando un volumen de agua para el MTBE de 3,110 mL y de 11.96 mL de agua por gramo de adsorbente (Figuras 6.27 y 6.28, marcado con un círculo), mientras a las 2 horas se alcanzan eficiencias del 43%. Colmar en un 50% la capacidad de retención del adsorbente para el MTBE requeriría de 1 h 45 minutos (Figura 6.25) para tratar 3,660 mL de agua que corresponde aproximadamente a 14 mL de agua por gramo de adsorbente, (Figuras 6.27 y 6.28).

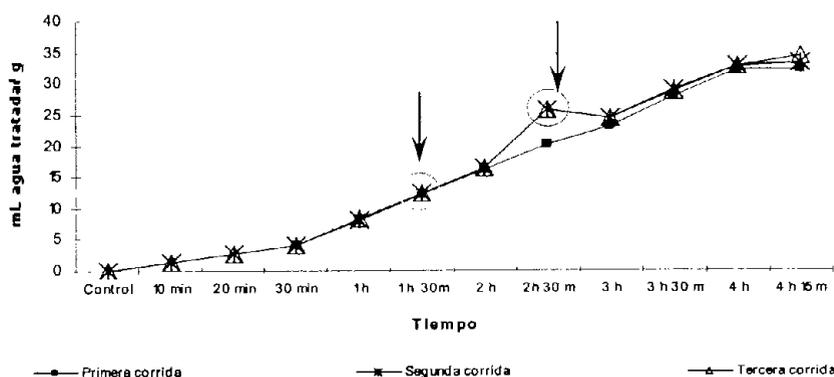
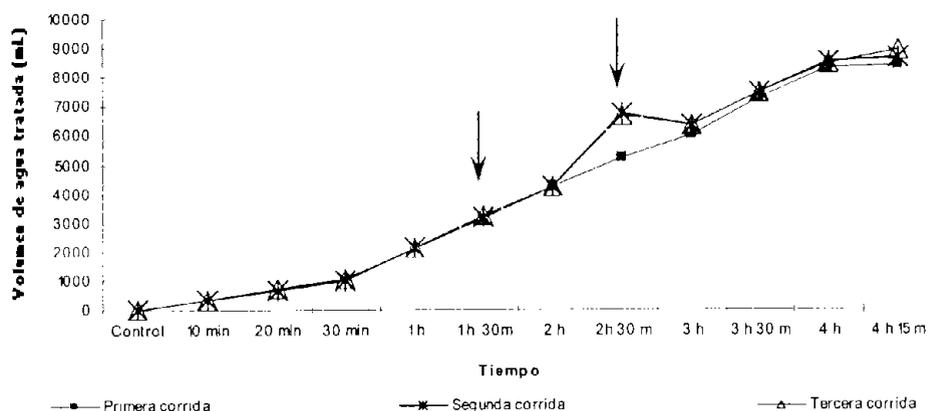


Figura 6.27 Volumen de agua tratada en las tres corridas con CAG



**Figura 6.28** Agua tratada por gramo de CAG en las tres corridas

Frente al MTBE en la segunda corrida, se definió un tiempo de ruptura a las 2 h 30 min en cuyo tiempo el adsorbente aún es eficiente. Este punto corresponde según la Figura 5.25 (marcado con una flecha), al valor de 0.49, que corresponde a una eficiencia de adsorción del 51% (Tabla 6.26), con un volumen de agua tratada de 6,726 mL y 25 mL de agua por gramo de adsorbente (Figuras 6.27 y 6.28, convención dentro de un círculo). El tiempo de saturación se alcanzó a las 4 h (Tabla 6.26), donde la concentración de entrada es similar a la concentración de salida; sin embargo, en el subsiguiente tiempo esta concentración disminuyó debido a que el adsorbente se saturó y se redujo su capacidad de adsorción. Se observa que la concentración del efluente para el tiempo de 4 h superó la concentración de entrada, lo cual sugiere que los compuestos orgánicos como el BTEX, son adsorbidos más fuertemente y están desplazando a los menos adsorbidos fuertemente como el MTBE, según lo mencionado por Shih *et al.*, 2003. Esto sugiere que una vez que el adsorbente se satura y opta primero por retener al benceno, el MTBE desplazado se acumula y por arrastre sale y dispara su concentración en el efluente.

Ya para la tercera corrida, se definió un tiempo de ruptura para el MTBE de 2 h 30 min, que según la curva de ruptura (Figura 6.25, marcado con flecha), indica un valor de 0.98, correspondiente en la Tabla 6.24 a una eficiencia de adsorción del 94% que trata un volumen de agua de 6,700.67 mL y por gramo de adsorbente 25.77 mL (Figuras 6.27 y

6.28, convención dentro de un círculo); sin embargo al proyectar en la Figura 6.25 para el MTBE una eficiencia del 50% por parte del CAG, se ubica un tiempo de ruptura a las 2 h 53 min, que tratan 6,128 mL y 23.56 mL/g adsorbente. Frente al tiempo de saturación éste se inició a las 3 h 30 min, en el siguiente tiempo la concentración disminuyó y se disparó en el tiempo de 4 h 15 min, donde la concentración del efluente superó la de entrada.

Por lo anterior, bajo las condiciones de operación descritas para las corridas de la columna para el MTBE con el CAG, se establece que la eficiencia a un 50% de capacidad del adsorbente se logra a las 2 h 30 min, con un volumen de agua tratada de 25 mL/g de adsorbente y de 6,700 mL de agua tratada aproximadamente. El tiempo de saturación se alcanzó a partir de las 3 h 30 min hasta el último tiempo monitoreado de 4h 15 min.

Cabe mencionar que al observar las Figuras 6.13 y 6.14, se observa gran similitud en el comportamiento de las gráficas, lo que indica una buena práctica al correr las columnas, ya que se obtuvo un comportamiento homogéneo.

De igual forma, en la Figura 6.25 de las curvas de ruptura para el MTBE, se observa que para las tres corridas, el comportamiento fue el mismo en cuanto a su dinámica, pero éstas no se traslapan excepto para las 3 h, en cuyo punto se obtuvo una eficiencia de adsorción del 38%, lo que refleja cierta homogeneidad en las corridas y el saber que antes de las 3 h se alcanzó el tiempo de ruptura.

Con base en la dosis de 2g (adsorción total del benceno) en la tercera curva de adsorción del CAG, se obtuvo la capacidad de adsorción teórica al tener la columna llena de CAG. El cálculo arrojó adsorciones para el benceno de 88.8 mg y 45,568 mg para el MTBE (Anexo 4). La retención experimental se obtuvo de las tablas de adsorción de cada corrida realizada (Tablas 6.17, 6.21 y 6.23) al ubicar en éstas el dato de saturación a un 50 % de capacidad del adsorbente, es decir a los tiempos de ruptura (primera corrida a la 1:30, segunda y tercera corrida a las 2:30 para el MTBE, para el benceno a los 10 min). El promedio de lo anterior indicó una retención para el benceno de 37.134 mg y de MTBE de

49,188 mg. Al comparar éstos con la adsorción teórica, se puede definir como la adsorción experimental para el MTBE fue mayor, mientras que para el benceno se redujo, lo que era de esperarse partiendo del hecho que a los 10 min fue adsorbido en su totalidad. Esto no implica que el proceso no fue eficiente, por el contrario demuestra que el CAG soporta mayor concentración de benceno frente al MTBE.

De la bibliografía consultada, con la finalidad de comparar eficiencias de retención; se citan dos estudios que se asemejan a las condiciones de trabajo del presente estudio. Es importante mencionar que la comparación se realizó con los resultados del CAG del presente estudio frente a la resinas de otras investigaciones realizadas.

Annesini *et al.* (2000), experimentaron la adsorción del MTBE con la resina carbónacea XAD4, en una columna de 2.5 cm de diámetro y 10 cm de altura, la cual fue alimentada con 10 L de agua con concentraciones conocidas de MTBE (11,000 mg/L, 4,067 mg/L, 13,107 mg/L, 3,987 mg/L y 10,055 mg/L). La concentración más cercana a la utilizada en el estudio es la de 10,055 mg/L, por tal razón fue sometida a comparación. La columna fue operada hasta alcanzar el punto de saturación que fue de 4 horas. Los autores obtuvieron las curvas de ruptura a partir de las cuales establecieron una concentración de 10,055 mg/L de MTBE para alcanzar una eficiencia del 50%, el adsorbente aproximadamente soportó 3 h 15 min, mientras en el presente estudio, el CAG a una eficiencia del 50%, soportó 2 h 30 min. Esta retención por parte de la resina se debe a que el agua de alimentación estaba contaminada únicamente con MTBE, lo cual aseguró una adsorción eficiente debido a que no existe competencia de adsorbatos por el adsorbente. Mientras que en este estudio se experimentó con agua contaminada con gasolina cuya composición variable, reduce la eficiencia de adsorción al ser un sistema de multicomponentes. A pesar de las condiciones diferentes de experimentación, los tiempos de ruptura resultaron relativamente semejantes. Indudablemente la eficiencia reportada por Annesini *et al.* (2000) fue mayor al hacer uso de la resina carbonácea, pero se desconoce su acción con un agua contaminada con gasolina, lo cual impide confirmar su poder de adsorción.

Shih *et al.* (2002), evaluaron el desempeño de dos CAG para remover MTBE en niveles de 0.02 mg/L a 2 mg/L en presencia de ATB (alcohol terbutírico) y BTEX, en agua superficial y agua subterránea. Se analizó el agua subterránea, ya que presentó mayor similitud en composición de calidad con respecto al agua del presente estudio. Los parámetros de calidad que reportaron fueron: para South Lake Tahoe Utility District (SLTUD) pH 7.9, conductividad 77  $\mu\text{mhos/cm}$  y COT (carbono orgánico total) de 0.2 ppm, mientras para Arcadia Well Field (ARWF) se reportaron valores de pH de 7.8, conductividad de 1,130  $\mu\text{mhos/cm}$  y COT de 1.0 ppm. La columna fue hecha de acero inoxidable con un diámetro de 0.5 cm y una altura de 15 cm. El agua de South Lake Tahoe Utility District al graficar la relación  $C/C_0$  vs litros de agua tratada por gramo de CAG, a una capacidad de adsorción del 50% y bajo una concentración de 2 mg/L de MTBE trató 8 L agua/ g CAG aproximadamente y a una concentración de 1.958 mg/L de MTBE y 1.977 mg/L de BTEX trató 6 L agua/ g CAG aproximadamente. Con el agua de Arcadia Well Field al realizar el ejercicio anterior, pero con una concentración en el influente de 0.2 mg/L de MTBE se trataron 17 L agua/ g CAG aproximadamente, y al trabajar con concentraciones de entrada de 1.030 mg/L más 0.01 mg/L de ATB se trataron 8 L agua/ g CAG aproximadamente.

En el presente estudio, la retención a un 50% de capacidad con concentraciones promedio para las tres corridas de 4.126 mg/L para el benceno y de 7,771.3 mg/L para el MTBE aproximadamente, logró tratar 6.7 L agua y 25 mL/g de adsorbente.

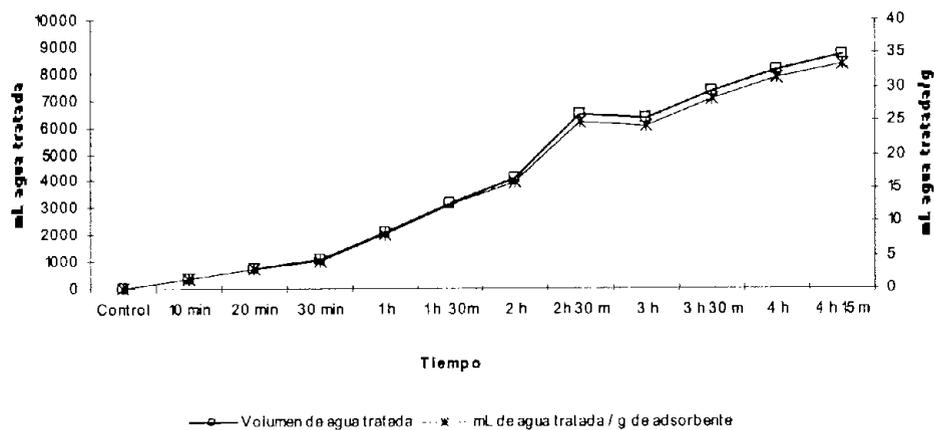
Al comparar los resultados de presente estudio con el de Shih *et al.* (2002), se observa que la cantidad de agua tratada por el CAG fue superior al de este estudio, pero hay que tener en cuenta que ellos trabajaron con concentraciones de MTBE mucho más bajas y bajo un sistema unicomponente y bicomponente. En el presente estudio además de trabajar bajo condiciones de máxima saturación, se trabajó con un sistema multicomponente que reduce eficiencia; pero ésta no fue significativa ya que se trató un importante volumen de agua por gramo de adsorbente.

Respecto a las concentraciones de entrada, Shih *et al.* (2002) concluyeron que las concentraciones en el influente de MTBE pueden significativamente afectar el desempeño del CAG. Esta variable se mantuvo constante en el presente estudio, por lo cual deja fuera la posibilidad de hacer algún comentario al respecto.

### 6.5.2.2 Curvas de ruptura con RIA

La curva de ruptura obtenida de la corrida de la columna con la RIA (Figura 6.29), presentó un comportamiento extraño para el MTBE ya que su perfil presenta una forma atípica del fenómeno de adsorción, situación que dificultó el análisis.

Para el benceno se obtuvo un tiempo de ruptura a los 30 min con una eficiencia de adsorción del 54%; y un tiempo de saturación a las 2 h 30 min (Figura 6.26 y Tabla 6.27). A los 30 min, se trataron 1,055 mL de agua contaminada con una relación de 4.06 mL /g adsorbente (Figura 6.29). Lo anterior, refleja una reducida capacidad de adsorción en contraste con el CAG; sin embargo, la forma de la curva se comporta según lo esperado, es decir con el transcurso del tiempo el adsorbente se va saturando.



**Figura 6.29** Volumen de agua tratada total y por gramo de adsorbente en la corrida de la columna con RIA

Con respecto al MTBE la curva de ruptura (Figura 6.26) difiere de lo esperado, ya que en los primeros minutos las concentraciones del efluente debieron ser cada vez menores con el transcurso del tiempo (reflejando retención), pero al contrario, éstas aumentaron. La mayor eficiencia se obtuvo a un tiempo de 4 h con una eficiencia de 82% (Tabla 6.27). Este comportamiento imposibilitó mencionar un tiempo de ruptura y respecto al tiempo de saturación no se pudo definir ya que no se alcanzó.

La hipótesis por la cual se presentó éste comportamiento, es debido al uso de una resina aniónica cuyo mecanismo de acción principal es el intercambio, por lo cual no puede ser interpretado en su totalidad bajo el principio de adsorción, de allí la obtención de una curva de ruptura atípica.

En los estudios revisados utilizaron resinas carbonáceas sintéticas, las cuales son similares a las resinas de intercambio iónico pero sin grupos iónicos funcionales. Estas resinas están compitiendo con el carbón activado al servir como adsorbentes selectivos de especies no iónicas, debido a su estructura de alto entrecruzamiento de polímeros acrílicos y estirenos que dan una excepcional fuerza de atracción de compuestos orgánicos disueltos en el agua. Las resinas mencionadas en otros estudios (Ambersorb 563, 572, 600 y XAD4) operan bajo el principio de adsorción física llevado a cabo en los microporos, incluyendo fuerzas de Van der Waals, interacciones dipolo – dipolo y enlaces de hidrógeno (Davis & Powers, 2000). También el carbón grafito poroso (Hypercab), presenta especies polares en la superficie, que permite la adsorción de compuestos con la más alta polaridad (Hennion & Pichon, 1994, en Davis & Powers, 2000), por medio de interacciones de electrones donantes con la superficie del grafito (Knox & Ross, 1997, en Davis & Powers, 2000). Mientras que la resina de intercambio aniónico usada en el estudio, opera bajo el principio de intercambio iónico.

## CONCLUSIONES

- ☞ De la revisión bibliográfica realizada referente a las diferentes técnicas de saneamiento para eliminar el MTBE y benceno del agua subterránea, las de tipo fisicoquímico, especialmente la adsorción resultó ser la mejor opción. De aquí, se eligió el carbón activado granular (CAG) teniendo en cuenta su relativo bajo costo, su eficiencia, su disponibilidad en el mercado, así como la seguridad y la facilidad en su manejo. No obstante, también se consideró la adsorción con resinas ya que según la literatura parece ser promisorio.
- ☞ La curva de adsorción que describió mejor el fenómeno para el benceno y el MTBE fue la de Langmuir. Ésta reflejó cómo el CAG presentó una mayor adsorción tanto para el benceno como para el MTBE, en contraste con la resina que no fue eficiente.
- ☞ La retención de benceno en CAG en las tres corridas realizadas en columna, presentaron eficiencias de adsorción del 100% a los 10 min de iniciados los experimentos.
- ☞ En contraste al punto anterior, la adsorción de MTBE en CAG sólo se alcanzó eficiencias de alrededor del 50% a las 2 h 30 min, con un volumen total de agua tratada de aproximadamente 6,700 mL y de 25 mL por gramo de adsorbente. El tiempo de saturación se logró a partir de las 3 h 30 min hasta el último tiempo monitoreado de 4h 15 min.
- ☞ Con una eficiencia del 54% a los 30 min de haber iniciado la corrida en la columna empacada con la RIA, el benceno fue retenido, tratando un volumen total de agua de 1,055 mL y de 4.06 mL por gramo de adsorbente. La columna se saturó a las 2 h 30 m.

- ☞ La retención del MTBE en la RIA difirió del comportamiento habitual de una curva de adsorción, ya que en los primeros tiempos la retención fue menor y aumentaba con el transcurso del tiempo presentando la mayor retención a las 4 h con una eficiencia del 82%. Esta situación imposibilitó definir un tiempo de ruptura y de saturación. De aquí que el uso de una resina aniónica para retener el benceno y MTBE no se recomienda.
- ☞ Las cantidades de compuestos adsorbidos en las tres corridas realizadas en columna con CAG, fueron satisfactorias ya que se asemejan a las retenciones teóricas pronosticadas con base en las curvas de adsorción.
- ☞ El proceso de adsorción para retener benceno y MTBE con CAG, fue eficiente a pesar de trabajar bajo un sistema multicomponente y sin condiciones controladas de temperatura y pH.
- ☞ A pesar de que el agua de experimentación se obtuvo siempre bajo el mismo procedimiento en las diferentes réplicas realizadas; la concentración de los compuestos de interés, varió debido principalmente a las características intrínsecas del benceno y del MTBE. La variabilidad promedio observada fue de 13 % para el benceno y del 8 % para el MTBE.

## RECOMENDACIONES

- ☞ Es necesario aumentar la concentración de benceno a ingresar en la columna, de tal manera que se pueda establecer un tiempo de ruptura y saturación para este componente.
- ☞ Conviene investigar y continuar con pruebas hasta obtener concentraciones de benceno y MTBE en el agua contaminada que no varíen significativamente, para asegurar resultados más consistentes que faciliten un análisis estadístico.
- ☞ Se recomienda seguir con la experimentación bajo las mismas condiciones operativas del presente estudio, pero con resinas carbonáceas, con la finalidad de conocer la eficiencia en la retención de benceno y MTBE del CAG. Posteriormente, probar diferentes proporciones de los dos adsorbentes para establecer cual de ellos es el más eficiente en cuanto a porcentajes de retención.
- ☞ Sería conveniente continuar con el estudio en el sentido de conocer y profundizar más en el conocimiento del poder del CAG en la retención, mediante el ingreso de mayor volumen y concentraciones de ambos compuestos en agua, alimentando diferentes concentraciones, caudales y tiempos de retención, de tal manera que se conozcan las mejores condiciones de funcionamiento del sistema a escala real.
- ☞ Es importante alargar el tiempo de monitoreo para establecer con seguridad el tiempo de saturación para el MTBE.

## COMENTARIOS FINALES

### ☞ Costo de la investigación realizada

Se consideró conveniente hacer un ejercicio para conocer la inversión que se hizo para el desarrollo de la investigación, que incluyó los siguientes gastos:

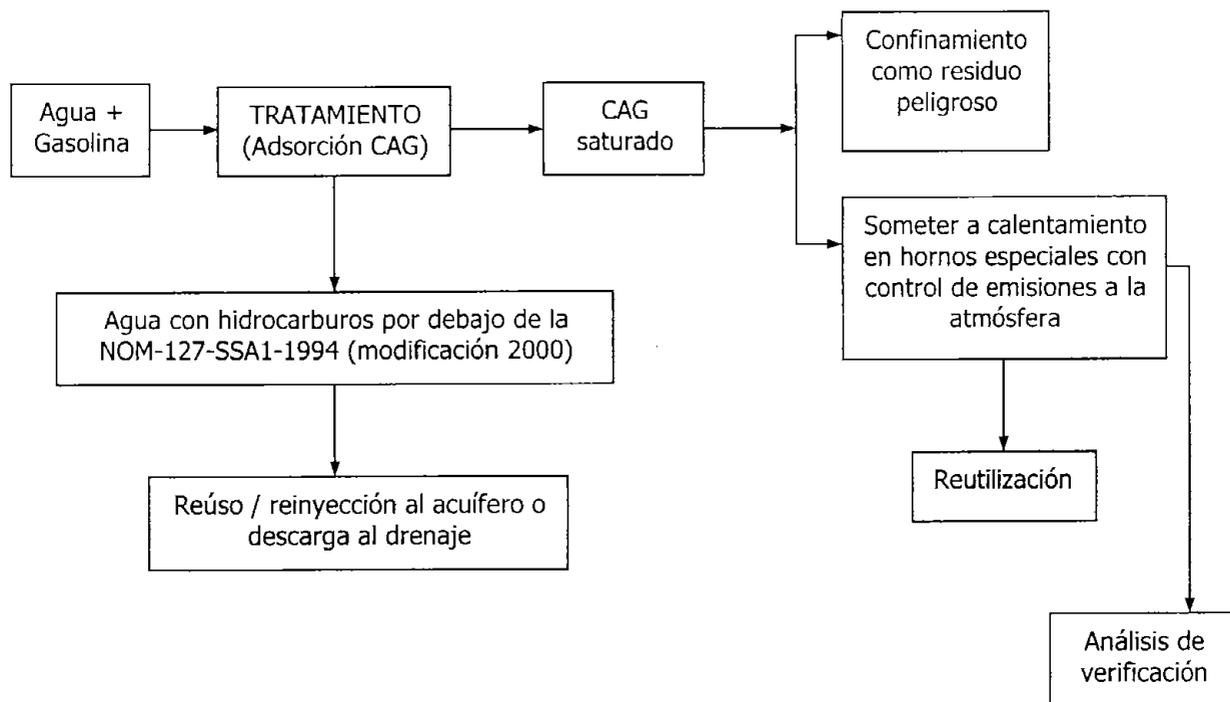
CONCEPTO	CANTIDAD	COSTO
Curvas de adsorción*	107 muestras	158,493.75
Cinética de adsorción *	6 muestras	8,887.50
Corridas de la columna*	46 muestras	68,137.50
Verificación de la concentración del agua contaminada*	7 muestras	10,368.75
<b>Gasto total por análisis</b>		<b>245,887.50</b>
Construcción de las columnas	5 columnas	6,250.00
Adquisición de adsorbentes	2	3,521.32
Otros	--	8,000.00
Beca	2.5 años	180,000.00
<b>GRAN TOTAL</b>		<b>443,658.82</b>

\* Análisis para determinaciones de benceno y MTBE, bajo el método EPA 8260.

Lo anterior es un dato que deberá tomarse en cuenta para investigaciones futuras; sin embargo hay que aclarar que la mayor inversión se debió a los análisis del agua contaminada que fue necesario contratarlos.

### Destino final de los residuos generados en la investigación

El proceso de experimentación para el desarrollo de la investigación, generó residuos, para los cuales se considero el siguiente destino o disposición final, tomando como base el cuidado al medio ambiente. En el siguiente diagrama se presentan algunas propuestas:



Al término de la investigación realizada el carbón activado granular, la resina y la gasolina residual se tienen almacenadas, mientras que el agua se descargó al drenaje.

## REFERENCIAS

**ATSDR (Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades) (1997).** Reseña Toxicológica del Benceno. Edición actualizada en inglés. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE. UU, Servicio de Salud Pública.

**American Petroleum Institute (1998).** Ten frequently asked questions about MTBE in water. *API Soil and Groundwater Research*. Technical Bulletin (3). Version 1.1, pp 2.

**ASTM (American Society for Testing and Materials) (1998).** Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. D3860-98. *Annual book of ASTM standards*.

**AWWA (American Water Works Association) (1990).** *Water Quality and Treatment*. 3<sup>rd</sup> Edición. USA. Mc Graw- Hill, pp 1193.

**Annesini M.C., Gironi F. & Monticelli B. (2000).** Removal of Oxygenated Pollutants from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds. *Water Research* (34), pp 2989-2996.

**Anónimo (1992).** Ion Exchange: a new sphere of action. *Chemical Engineering* (99), pp 63-68.

**Bedient P. & Newell C. (1996).** *Ground Water, Contamination*. USA Prentice Hall Ltda. Rio de Janeiro, pp 539.

**Canter L. & Knox R. (1985).** *Ground Water, Pollution Control*. Lewis. USA, pp 525.

**Carter S.R., Dusser B. & Megannell N. (2000).** Reducing the threat of MTBE-Contaminated groundwater. *Pollution engineering*. Vol 32. No 5. pp 37-40.

**Charbeneau R., Loehr R. & Bedient P. (1992).** *Ground Water, Remediation*. USA. Lancaster Technomic, pp 188.

**Chaudhary D.S., Vigneswaran S., Jegatheesan V., Ngo H.H., Moon H., Shim W.G. & Kim S.H. (2002).** Granular activated carbon (GAC) adsorption in tertiary wastewater treatment: experiments and models. *Water Science & Technology*. Vol 47. No. 1, pp 113-120.

**Cheremisinoff P.N. & Cheremisinoff N. (1993).** Carbon Adsorption for Pollution Control. New Jersey. *Prentice Hall may Series in Process and Pollution Control Equipment*, pp 216.

**Custodio E. & Llamas M.R. (1975).** *Hidrología subterránea*. Tomo I. España, pp 1157.

- Davis S. & Powers S. (2000).** Alternative sorbents for removing MTBE from gasolina-contaminated groundwater. *Journal of Environmental Engineering*, April, pp 354-360.
- De Silva F. (1999).** Essentials of Ion Exchange. Presented at the 25<sup>th</sup> *Annual WQA Conference*, March 17, pp 5.
- Environmental Protection Agency (EPA)(1998).** Remediation of MTBE contaminated soil and groundwater. Office of Underground Storage Tanks. MTBE Fact Sheet No. 2. United States.
- EPA (Environmental Protection Agency) (2004).** [www.epa.gov/mtbe](http://www.epa.gov/mtbe)
- EFOA (European Fuel Oxygenates Association) (2000).** Treatment technologies for removal of MTBE from drinking water. *MTBE Treatability 2000*. February. Appendix 24, pp 23.
- Hassler J.W. (1941).** *Active carbon. The modern purifier*. Githens-Sohl Co. USA.
- International Chemical Safety Cards (1994).** Instituto Nacional de Seguridad e Higiene del trabajo. [www.telecable.es/personales/ea1aha/quimicos/nspr.html](http://www.telecable.es/personales/ea1aha/quimicos/nspr.html).
- Jacobs J., Herron C. & Guertin J. (2001).** *MTBE effects on soil and groundwater resource*. Lewis Publishers. USA. pp 157.
- Keller. A.A., Sandall O.C., Rinker R.G., Mitani M.M., Bierwagen B. & Snodgrass M. (2000).** An evaluation of physicochemical treatment technologies for water contaminated with MTBE. *GWMR*, Fall, pp 114-126.
- Khan E., Suffet I., Shih T., Wangpaichitr M., Rong W., & Kong J. (1999).** Sorption for removing Methyl tertiary Butyl Ether (MTBE) from drinking water. *University of California Toxic Substances Research and Teaching Program (UC TSR& TP)*, pp 27.
- Kookson J. (1978).** *Adsorption mechanisms. Activated carbon handbook*. Ann Arbor Science.
- Kunin R. (1958).** *Ion Exchange Resins*. 2<sup>da</sup> Edición. Robert Krieger Publishing Company, Inc. Florida, pp 512 .
- Lahvis M.A., Baehr A.L. & Baker R.J. (2004).** Evaluation of volatilization as a natural attenuation pathway for MTBE. *Groundwater* (42). March-April, pp 258-267.
- Laplanche A. (2003).** Ozonation and adsorption processes for the treatment of water and wastewater. Curso impartido para el Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM. 27-31 octubre.

- Lenntech (2003).** Agua residual y purificación del aire. [www.lenntech.com/espanol/adsorcion.htm](http://www.lenntech.com/espanol/adsorcion.htm)
- Lesser J.M., Saval S. & Lesser L.E. (2002).** El MTBE y los acuíferos. *Teorema*. Diciembre-Enero. pp 23-25.
- Lin S.H. & Huang C.Y. (2000).** Modeling of Aqueous BTEX adsorption in columns and multistage Adsorbers. *Journal of Environmental Engineering*, September, pp 802-806.
- Lin S.H., Wang C.S. & Chang C.H. (2002).** Removal of Methyl tert-Butyl Ether from contaminated water by macroreticular resin. *Ind. Eng. Chem.* (41), pp 4116-4121.
- McGuire M.J. & Suffet I.H. (1978).** Adsorption of organics from domestic water supplies. *Water technology/ quality. Journal AWWA*. November. pp 621-636.
- Metcalf & Eddy; (1991).** *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. 3<sup>rd</sup> Edition. Mc Graw Hill. USA, pp 1334.
- Morrison R. (1970).** *Química Orgánica*. Fondo educativo Interamericano. México D.F., pp 1284.
- Motoyuki S. (1990).** *Adsorption Engineering*. Elsevier Science Publisher. Tokio, pp 295.
- National Petroleum Council (1993).** US. Petroleum Refining: Meeting Requirements for cleaner fuels and Refineries. Appendix L.
- National Science and Technology Council (1997).** Interagency Assesment of Oxygenated Fuels Reporte. *Committee on Environment and Natural Resource*. USA, pp 264.
- Neckers D. & Doyle M. (1980).** *Química Orgánica*. Compañía Editorial Continental. México, pp 1244.
- Noll K.E., Gounaris V. & Hou W. (1992).** *Adsorption technology from air and water polluton control*. Lewis Publisher.
- Norma Oficial Mexicana. NOM-127-SSA1-1994 (modificación 2000).** Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización.
- OECD (2002).** *Guidelines for the testing of Chemicals*. Revised Proposal for a new guidelines 312. Leaching in soil columns, pp. 1-15.
- Portal tecnociencia (2001).** [www.tecnociencia.com](http://www.tecnociencia.com)

- Pilotzi A. (2003).** Evaluación del proceso de adsorción con minicolumnas de carbón activado (método RSSCT) para remover el 2-metilisoborneol (MIB) en aguas naturales. Tesis de Maestría. UNAM.
- Ram N.M., Christman R.F. & Cantor K P. (1990).** *Significance and Treatment of Volatile Organics Compounds in Water Supplies*. USA. Lewis Publishers, pp 558.
- Remco Engineering (2001).** Water systems and controls. [www.remco.com](http://www.remco.com)
- Reynolds R. (1982).** *Unit operations and processes in environmental engineering*. 2<sup>da</sup> Edición. PWS Publishing Company. USA, pp 576.
- Ruthven D. (1984).** *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. University of New Brunswick. Fredericton, pp 427.
- Saval S. (2003).** *Memorias del curso de capacitación interna "Contaminación de suelos y acuíferos"*. Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Shih T.C., Wangpaichitr M. & Suffet M. (2003).** Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water. *Water Research* (37), pp 375-385.
- Skogley E.O. & Dobermann A. (1996).** Synthetic Ion-Exchange Resins: Soil and Environmental Studies. *Journal of Environmental Quality* (25), pp 13-24.
- Slejko F. (1985).** *Adsorption Technology: A Step by step approach to process evaluation and application*. New York, pp 223.
- Sontheimer H., Crittenden J. & Summers S. (1988). *Activated carbon for water treatment*. Universität Karlsruhe. Engler-Bunte-Institut. pp 719.
- Spiegel M., Schiller J. & Srinivasan R. (2001).** *Probabilidad y estadística*. 2<sup>da</sup> Edición. Mc Graw Hill, pp 416.
- Wachinski A. & Etzel J. (1997).** *Environmental Ion Exchange*. Lewis Publishers. USA. pp 136.
- Zarate de Lara G. & Infante G. (1988).** *Métodos Estadísticos, un enfoque interdisciplinario*. Editorial Trillas. México D.F., pp 643.

***ANEXO 1***

***CARACTERÍSTICAS DE LOS ADSORBENTES***

## 1. Carbón activado

A continuación se presentan las principales características del carbón activado elegido, reportadas en la ficha técnica del producto. Es un carbón bituminoso, manufacturado por Calgon Carbon Corporation y distribuido en México por Profilquim S.A de C.V.

Tabla A1.1 Características del Carbón Activado Granular (CAG) (Ficha técnica)

ESPECIFICACIONES	UNIDAD	FILTRASOB 400
Número de Yodo (min)		1000
Número de Abrasión (min)		75
Humedad (máx)	%	2
Tamaño efectivo	mm	0.55 – 0.75
Ceniza soluble en agua (min)	%	0.5
G. Mayor d 12% (max)	%	5
G. Menor de 40% (max)	%	4

El tamaño de partícula del CAG, fue determinado por medio del modelo de adsorción física de Brunauer- Emmett – Teller (BET), realizado por el Laboratorio de Texturas del Instituto Mexicano del Petróleo. Los resultados se reportan a continuación:

Tabla A1.2 Análisis BET. (CAG)

CARACTERÍSTICA	RESULTADO	
AREA	Superficie de área. BET	856.3554 m <sup>2</sup>
	Superficie de área. Langmuir	1133.0217 m <sup>2</sup>
TAMAÑO DEL PORO	Diámetro promedio de poro	17.36 A

## 2. Resina de intercambio aniónico

Las principales características de la resina de intercambio aniónico (RIA) se reportan a continuación, las cuales fueron extraídas de la ficha técnica. El producto fue fabricado por

Dow Chemical Company y distribuido por su representante en Latinoamérica: Dow Liquid Separation .

Tabla A1.3 Características de la Resina Aniónica (RIA). (Ficha técnica)

<b>ESPECIFICACIONES</b>	
Tipo	Resina aniónica fuerte
Matriz	Gel, Estireno – DVD
Grupo Funcional	Cuaternario amonio
Uso	Producción agua ultrapura
Capacidad de intercambio	1.0 Eq/l
Tamaño partícula	0.59 ± 0.50 mm
Coefficiente de uniformidad	1.1
Densidad de Partícula	1.08 g/ml

***ANEXO 2***

***CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DEL  
MTBE Y BENCENO EN EL AGUA DE  
EXPERIMENTACIÓN***

### CÁLCULO DE LA CONCENTRACION DE MTBE Y BENCENO EN EL AGUA DE EXPERIMENTACIÓN

Para preparar el agua contaminada (24 mL que es el volumen del vial), se mantuvo la relación agua/gasolina del dato teórico y experimental, obtenido bajo el siguiente procedimiento:

☞ **Dato experimental** (resultados de la gasolina)

Según los resultados, 100 g gasolina contienen 7.616 g de MTBE = 7,616 mg

$$\text{Volumen} = \text{masa} / \text{densidad}$$

densidad de la gasolina = 0.76 g/cm<sup>3</sup>

$$\text{Volumen} = \frac{100\text{g}}{0.76 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 131.57 \text{ cm}^3$$

Se sabe que 50,000 mg de MTBE se solubilizan en 1 L de agua, por lo tanto: los litros de agua para solubilizar los 7,616 mg de MTBE se determinaron así:

$$X = \frac{(7,616 \text{ mg MTBE}) (1 \text{ L H}_2\text{O})}{50,000 \text{ mg MTBE}}$$

$$X = 0.15 \text{ L H}_2\text{O} = 150 \text{ cm}^3 = 150 \text{ mL}$$

Con base en lo anterior, 100 g gasolina equivalente a 131.57 mL se solubilizan en 150 mL agua.

Para obtener 24 mL de agua contaminada que es el volumen del vial, se mezclaron 20 mL de gasolina y 22.8 mL de agua, con base en la proporción agua/gasolina de 1:1.14

**↳ Dato teórico**

Con base en la afirmación teórica (Lesser *et al.*, 2002): "El MTBE que procede de 1 L de gasolina se puede disolver en 1.5 L de agua"; se procedió a determinar la relación de mezcla necesaria para obtener los 24 mL de agua contaminada, siendo de: 25.5 mL agua y 17 mL de gasolina.

Para mayor claridad, a continuación se presenta el cálculo de la relación de mezcla agua/gasolina en litros, que partió de la relación: 131.57 mL gasolina se solubilizan en 150 mL de agua.

$$X = \frac{(1 \text{ L gas}) (150 \text{ mL H}_2\text{O})}{131.57 \text{ mL gas}}$$

$$X = 1.14 \text{ L agua}$$

Por ende: 1 L de gasolina para solubilizar 50,000 mg de MTBE requiere de 1.14 L de agua

***ANEXO 3***

***CURVAS DE ADSORCIÓN DE LAS PRUEBAS  
QUE FUERON DESCARTADAS***

Los resultados de las dos primeras pruebas se presentan en la siguiente tabla. Estas se descartaron porque reflejaron inconsistencias debido al error experimental seguramente durante la manipulación de las muestras. No obstante, los resultados de las pruebas descartadas sirvieron para decidir un aumento en el tiempo de contacto que se alargó a 14 horas, además de ciertos cambios en la técnica de agitación que se modificó a una forma inclinada (45°) para facilitar un mayor contacto de los compuestos con el adsorbente.

Tabla A3.1. Resultados de las tres primeras curvas de adsorción realizadas

DOSIS (g)	CAG				RIA			
	BENCENO		MTBE		BENCENO		MTBE	
	Primera	Segunda	Primera	Segunda	Primera	Segunda	Primera	Segunda
C. control		15.82		14,442.8				
Control	23.47	24.55	11,594.0	11,752.0	7.26	14.20	11,305.8	45,051.8
0.05	5.24	11.55	13,274.0	15,030.0	9.36	13.18	10,942.6	24,468.4
0.1	8.65	4.62	14,121.0	13,702.6	10.40	8.95	13,575.6	22,170.6
0.2	11.83	6.97	18,322.0	12,519.2	8.40	10.11	13,835.2	45,325.0
0.5	27.08	72.00	7,309.0	12,964.4	7.44	5.72	13,995.6	39,273.8
1	0.91	10.81	19,054.6	31,291.8	6.75	9.61	12,281.0	50,431.2
2	0.14	0.168	7,197.0	10,725.4	7.22	8.56	12,205.2	56,255.4
5	0.09	0.051	5,793.0	597.2	6.67	3.94	9,351.6	53,134.4
10	0.03	0.093	533.4	213.2	4.49	4.29	9,779.4	15,060.0
20	0.02	0.015	210.8	197.4	2.37	3.17	9,094.8	42,477.0

***ANEXO 4***

***CÁLCULOS DE MTBE Y BENCENO  
RETENIDOS CON CAG (dosis 2 g)***

### Cálculos retención de MTBE y Benceno con dosis de 2 g de CAG

Para llenar la columna en su totalidad con (CAG), se requieren 160 g que ocupan un volumen aproximado de 236 mL. Con base en lo anterior y teniendo en cuenta la retención total de Benceno (CAG), con una dosis de 2 g según los resultados de la isoterma de adsorción en la tercera prueba (tabla 5.3), se calculó la cantidad de benceno y MTBE que se deben retener al llenar la columna. De igual forma se calculó la cantidad de agua necesaria para adsorber dichas cantidades de contaminantes. El procedimiento, se presenta a continuación:

De la tabla 5.3 con una dosis de 2 g se obtuvieron las siguientes concentraciones adsorbidas en mg:

$$\begin{array}{l} 2 \text{ g CAG} \text{ ---- } 1.1094 \text{ mg} \\ 160 \text{ g CAG} \text{ --- } x \end{array}$$

$$x = 88.752 \text{ mg Benceno}$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{ g CAG} \text{ ---- } 569.69 \text{ mg MTBE} \\ 160 \text{ g CAG} \text{ ---- } x \end{array}$$

$$x = 45,575 \text{ mg MTBE}$$

La cantidad adsorbida de adsorbato (X) en mg/L se determinó restando la concentración control de la concentración remanente (Ce) para una dosis de 2 g. Los datos se extrajeron de la tabla 5.3 que nos indica:

$$\begin{array}{l} \text{Ce (2g)} = 0 \text{ mg/L} \\ \text{Control} = 11.094 \text{ mg/L} \\ X = 0 - 11.094 = 11.094 \text{ mg/L} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Ce (2g)} = 2,326.95 \text{ mg/L} \\ \text{Control} = 8,023 \text{ mg/L} \\ X = 8,023 - 2,326.95 = 5,696.05 \text{ mg/L} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{ g CAG} \text{ ---- } 11,094 \text{ mg/L} \\ 160 \text{ g CAG} \text{ --- } x \end{array}$$

$$= 887.5 \text{ mg/L Benceno}$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{ g CAG} \text{ ---- } 5,697 \text{ mg/L MTBE} \\ 160 \text{ g CAG} \text{ ---- } x \end{array}$$

$$= 455,684 \text{ mg/L MTBE}$$

Para estimar el volumen de agua contaminada necesario que asegure las anteriores cantidades de retención, se partió de la concentración de benceno y MTBE del agua de experimentación ( 1 L AC presenta 11.286 mg/L y 9,002.7 mg/L)

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mL AC} \text{ ---- } 0.011286 \text{ mg Benceno} \\ x \text{ ---- } 88.752 \text{ mg Benceno} \end{array}$$

$$x = 7,8683 \text{ mL AC}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mL AC} \text{ --- } 9.0027 \text{ mg MTBE} \\ x \text{ --- } 45,575 \text{ mg MTBE} \end{array}$$

$$x = 5,062 \text{ mL AC}$$

Donde:  
AC: agua contaminada.