



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**“RECUPERACIÓN DE CICLOHEXANO ADSORBIDO
EN CARBÓN ACTIVADO APLICANDO UN PROCESO DE
DESORCIÓN”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ANA GABRIELA BRAVO JIMENEZ

DIRECTOR DE TESIS

M. en I. MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA



MÉXICO, D.F.

2015



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.

AGRADECIMIENTOS

- *Al Programa de Apoyo a proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) con el proyecto "Recuperación de compuestos orgánicos volátiles a partir de aguas residuales con alto contenido de hidrocarburos", con clave IT116711-3 por el financiamiento para la realización de este trabajo.*
- *Al Dr. Alfonso Moreno Durán por aceptarme en su equipo de trabajo.*
- *A la M. en I. Ma. Rafaela Gutiérrez Lara por la paciencia, los consejos y el apoyo que me brindo durante la realización de éste trabajo.*
- *Al M. en I. Gonzalo C. López Ojeda por su apoyo en el montaje experimental.*
- *A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la FES ZARAGOZA por el conocimiento, las vivencias y la formación obtenida.*

DEDICATORIAS

A mis padres: Teresa Jiménez y Antonio Bravo, les agradezco por la educación que me brindaron, los consejos, el apoyo e infinidad de cosas que me han impulsado día a día a llegar más alto.

A Ulises Conchas: Nuestras vidas se cruzaron y quedaron enlazadas para toda la vida. Gracias por tus consejos, tu apoyo, tu cariño y el amor que me has brindado.

A Liah Emily: Por ser la personita que llego a alegrar y a darle sentido a mi vida.

A mis amigos: Mario Arnulfo, Joel Sánchez, Rebeca Becerril, Jovani Serrano, John Rivera, Gonzalo Ojeda, gracias por brindarme su amistad y sus valiosos consejos.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA
VOCAL: M. en I. MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA
SECRETARIO: M. en I. CUAUHTÉMOC LAGOS CHÁVEZ
SUPLENTE: M. en C. ANA LILIA MALDONADO ARELLANO
SUPLENTE: M. en I. MARÍA ESTELA DE LA TORRE GÓMEZ TAGLE

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 301, EDIFICIO "E" FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM
PASEO DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA S/N
CIUDAD UNIVERSITARIA, COYOACÁN, MÉXICO D.F. C.P. 04510

ASESOR DEL TEMA:

M. en I. MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA



INDICE

GLOSARIO	8
RESUMEN.....	9
INTRODUCCIÓN.....	10
OBJETIVOS	11
1. MARCO TEÓRICO.....	12
1.1. CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS	12
1.1.1. COV's y la formación de ozono en la atmósfera	14
1.1.2. COV'S en la Ciudad de México	16
1.1.3. Riesgos a la salud por efecto de los COV's.....	17
1.2. PRINCIPALES FUENTES GENERADORAS DE COV'S	19
1.2.1. Importancia de las refinerías en México.....	20
1.2.2. Emisiones de COV's en la Industria Petrolera.....	21
1.3. MÉTODOS DE CONTROL PARA EMISIONES DE COV'S	22
1.3.1. Métodos Biológicos	24
1.3.1.1. Biofiltración	24
1.3.2. Métodos fisicoquímicos	28
1.3.2.1. Técnicas Destructivas	28
1.3.2.2. Técnicas de Recuperación	29
1.4. PROCESO DE ADSORCIÓN.....	31
1.4.1. Adsorción de gases sobre sólidos.....	31
1.4.2. Medios adsorbentes	32
1.4.3. Carbón activado como medio adsorbente.....	34
1.4.3.1. Clasificación del Carbón activado	35
1.4.3.2. Procesos de obtención y activación del carbón	36
1.4.4. Variables que afectan la adsorción en C.A.	38
1.4.5. Sistema de adsorción: columnas de flujo continuo	39
1.4.5.1. Curvas de ruptura y saturación.....	41
1.4.5.2. Zona de transferencia de masa.....	42
1.5. PROCESO DE DESORCIÓN.....	43
1.5.1. Efecto de la temperatura en el proceso de desorción.....	44



2. METODOLOGÍA	46
2.1. CARACTERIZACIÓN DEL MEDIO ADSORBENTE (C.A.).....	47
2.1.1. Selección del carbón activado.....	47
2.1.2. Secado y análisis BET del carbón activado	48
2.2. PROPIEDADES DEL ADSORBATO (CICLOHEXANO).....	48
2.3. PROCESO DE ADSORCIÓN.....	49
2.3.1. Descripción del equipo para cuantificar COV's.....	49
2.3.1.1 Cromatografía de gases	49
2.3.1.2 Columna de acero inoxidable	51
2.3.1.3 Bala de muestreo	51
2.3.2. Curva de calibración para la cuantificación de COV.....	52
2.3.3. Montaje del sistema experimental.....	54
2.3.3.1. Determinación de la concentración de alimentación.....	56
2.3.3.2. Arranque y pruebas en el sistema de adsorción.....	58
2.3.3.3. Obtención de las curvas de ruptura y saturación.....	58
2.4. PROCESO DE DESORCIÓN.....	59
2.4.1. Descripción del equipo para cuantificar COV's.....	59
2.4.2. Montaje del sistema experimental.....	59
2.4.3. Arranque y pruebas del sistema experimental.....	60
2.5. CUANTIFICACIÓN DEL COV ADSORBIDO Y DESORBIDO	61
2.5.1. Cuantificación del COV por balance de materia.....	61
2.5.1.1. Balance de materia en el proceso de adsorción.....	61
2.5.1.2. Balance de materia en el proceso de desorción.....	62
2.5.2. Cuantificación del COV por diferencia de pesos.....	63
2.5.2.1. Cuantificación del COV por diferencia de pesos en el proceso de adsorción....	64
2.5.2.2. Cuantificación del COV por diferencia de pesos en el proceso de desorción....	64
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	666
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.....	66
3.2. PROCESO DE ADSORCIÓN.....	66
3.2.1. Curva de calibración.....	66
3.2.2. Curvas de ruptura y saturación.....	68



3.3.	PROCESO DE DESORCIÓN.....	70
3.3.1.	Curvas de desorción.....	70
3.4.	CUANTIFICACIÓN DEL CICLOHEXANO ADSORBIDO Y DESORBIDO.....	71
3.4.1.	Cuantificación por balance de materia.....	72
3.4.1.1.	Proceso de adsorción a 35 °C seguido de una desorción a 200 °C.....	73
3.4.1.2.	Proceso de adsorción a 45 °C seguido de una desorción a 100 °C.....	75
3.4.1.3.	Proceso de adsorción a 60 °C seguido de una desorción a 100 °C.....	77
3.4.1.4.	Análisis comparativo de los procesos de adsorción.....	79
3.4.2.	Cuantificación por diferencia de pesos.....	80
3.4.3.	Análisis comparativo entre los métodos de cuantificación.....	81
3.5.	ANÁLISIS BET POSTERIOR AL PROCESO DE DESORCIÓN.....	82
	CONCLUSIONES.....	83
	REFERENCIAS.....	84

**LISTA DE TABLAS**

Tabla 1.	Contaminantes criterio más importantes (Terrez-Speziale, 1996).....	13
Tabla 2.	Compuestos orgánicos volátiles más comunes en el ambiente	14
Tabla 3.	COV's que se incluyen en la guía de calidad de aire para Europa (OMS, 2002)	18
Tabla 4.	Contenido relativo de COV (% en peso) para las distintas fuentes de emisión.	20
Tabla 5.	Emisiones totales de compuestos a la atmósfera para los años 2006-2011 (PEMEX, 2011)	21
Tabla 6.	Ventajas y desventajas entre los métodos de control para emisiones de COV's (Brown A., 2001).	23
Tabla 7.	Tipos de biofiltros	25
Tabla 8.	Principales diferencias entre la adsorción química y física.....	31
Tabla 9.	Resultados obtenidos en las pruebas de caracterización a los tres diferentes tipos de C.A.	47
Tabla 10.	Características del Carboactiv (Vásquez, 2012).....	48
Tabla 11.	Características principales del ciclohexano	49
Tabla 12.	Condiciones de cromatografía para el análisis de cuantificación.....	50
Tabla 13.	Resultados obtenidos del análisis BET para el C.A (Carboactiv).....	66
Tabla 14.	Ecuación de regresión para cada una de las curvas de calibración obtenidas	67
Tabla 15.	Determinación de la concentración de alimentación a las tres diferentes temperaturas de operación.....	68
Tabla 16.	Tiempos de punto de ruptura y saturación del CA.....	69
Tabla 17.	Balance de materia para el proceso de adsorción de ciclohexano a 35°C	73
Tabla 18.	Balance de materia para el proceso de desorción de ciclohexano con C.A. procedente de la adsorción a 35°C	74
Tabla 19.	Balance de materia para el proceso de adsorción de ciclohexano a 45°C	75
Tabla 20.	Balance de materia para el proceso de desorción de ciclohexano con C.A. procedente de la adsorción a 45°C	76
Tabla 21.	Balance de materia para el proceso de adsorción de ciclohexano a 60°C	77
Tabla 22.	Balance de materia para el proceso de desorción de ciclohexano con C.A. procedente de la adsorción a 60°C	78
Tabla 23.	Comparación de los resultados obtenidos en los procesos adsorción/desorción por balance de materia	79



Tabla 24.	Cuantificación del ciclohexano adsorbida/desorbida en carbón activado por diferencia de pesos	80
Tabla 25.	Comparación de los resultados obtenidos entre el método por diferencia de pesos y el balance de materia	81
Tabla 26.	Análisis BET del carbón activado después del proceso de desorción	82



LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Ciclo natural (de formación y destrucción) y alterado (por presencia de COV's) del ozono.....	16
Figura 2.	Métodos de control para emisiones de COV's.	22
Figura 3.	Biolavadores (BL).....	25
Figura 4.	Biofiltro de lecho escurrido (BLE).....	26
Figura 5.	Biofiltro de lecho fijo (BLF).....	27
Figura 6.	Fisisorción en multicapas.....	32
Figura 7.	Representación esquemática de los poros del carbón activado.	35
Figura 8.	Ejemplos de carbón activado granular y en polvo.....	36
Figura 9.	Diagrama de la activación física del C.A.	37
Figura 10.	Diagrama de la activación química del C.A.	38
Figura 11.	Esquema que muestra el perfil de concentración, transferencia de masa y la curva de ruptura de una columna empacada.....	40
Figura 12.	Curva de ruptura para el proceso de adsorción.....	41
Figura 13.	Curvas de ruptura para: (a) una estrecha, y (b) una amplia zona de transferencia de masa.....	42
Figura 14.	Proceso de desorción mediante el paso de un gas inerte por la columna .	43
Figura 15.	Ciclo de adsorción y desorción mediante dos columnas.....	44
Figura 16.	Etapas realizadas para el desarrollo de la metodología.....	46
Figura 17.	Cromatógrafo 7890A de Agilent Technologies.....	50
Figura 18.	Columna de adsorción.....	51
Figura 19.	Bala de muestreo de la marca Supelco.....	51
Figura 20.	Sistema experimental propuesto para el proceso de Adsorción.....	54
Figura 21.	Sistema de Adsorción.....	55
Figura 22.	Mufla tubular usada de la marca Thermo Scientific.....	59
Figura 23.	Sistema experimental propuesto para la recuperación del COV.....	60
Figura 24.	Balance de materia en la columna de adsorción.....	61
Figura 25.	Balance de materia en la columna de desorción.....	63
Figura 26.	Curvas de calibración obtenidas a las tres temperaturas de trabajo.....	67
Figura 27.	Curvas de ruptura del carbón activado a 35, 45 y 60 °C.....	69
Figura 28.	Curva de desorción del ciclohexano, utilizando carbón activado procedente de la adsorción a 35°C.....	70



Figura 29. Curvas de desorción del ciclohexano, utilizando carbón activado procedente de la adsorción a 45°C y 60 °C..... 71



GLOSARIO

Adsorbato: Sustancia adsorbida en la superficie de un adsorbente: el adsorbato se adhiere sobre la superficie del adsorbente por un proceso de adsorción.

Análisis BET: Método Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller, que pretende explicar la física de adsorción de gases moleculares en la superficie de un sólido.

C.A.: Carbón activado.

Carboactiv: Carbón activado de origen mineral.

COV's: Compuestos orgánicos volátiles.

Medio adsorbente: Es un sólido que tiene la capacidad de retener sobre su superficie un componente presente en corrientes líquidas o gaseosas.

NOx: Óxidos de Nitrógeno.

SOx: Óxidos de Azufre.



RESUMEN

Durante el 2012 se emitieron 5.2 millones de toneladas de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) (SEMARNAT, 2012), por lo que es necesario estudiar a más detalle las técnicas destructivas y de recuperación de COV's. Estos compuestos son motivo de preocupación tanto por su papel como precursores de ozono y otros oxidantes, como por la alta toxicidad de algunos de ellos. En el presente trabajo se propone un sistema para el control de las emisiones de COV's así como una alternativa para recuperar estos compuestos y que puedan ser reutilizados.

El carbón activado de origen mineral (carboactiv) fue seleccionado como medio adsorbente y ciclohexano como adsorbato ya que estudios anteriores mostraron que al usar este tipo de carbón activado, se obtiene una mayor eficiencia durante el proceso de adsorción. El trabajo se dividió en tres etapas: 1) Caracterización del medio adsorbente, 2) Proceso de adsorción, y 3) Proceso de desorción.

La caracterización del medio adsorbente consistió en la realización de dos análisis BET (método Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller) al carbón activado con la finalidad de conocer datos importantes tales como área superficial, volumen y tamaño de poro, este análisis se realizó antes de llevar a cabo el proceso de adsorción y el otro al concluir el proceso de desorción.

Una vez caracterizado el medio adsorbente, se procedió a realizar el proceso de adsorción a tres diferentes temperaturas: 35, 45 y 60 °C; se eligieron estas temperaturas con la finalidad de saber a qué temperatura el proceso disminuye su eficiencia. El proceso se llevó a cabo en una columna de acero inoxidable de 30 cm de longitud y 0.5 pulgadas de diámetro. Se determinaron curvas de calibración, así como los tiempos de ruptura y saturación para cada una de las temperaturas de trabajo.

Finalmente, se propuso el sistema para llevar a cabo el proceso de desorción. La columna utilizada fue la misma que se usó en el proceso de adsorción y se trabajó a 100 °C y a un flujo de 1L/min de nitrógeno.

Para conocer la cantidad de ciclohexano adsorbida y la cantidad recuperada (desorbida), se realizaron dos tipos de cuantificaciones: por balance de materia y por diferencia de pesos.



INTRODUCCIÓN

La contaminación de la atmósfera se ha incrementado notablemente en los últimos años y constituye uno de los problemas más serios que enfrenta el ser humano. Dicha contaminación se compone de muchos tipos de gases, partículas suspendidas y compuestos orgánicos volátiles (COV's) que reducen la calidad del aire.

Las refinerías encargadas de transformar el petróleo en productos que son muy apreciados en nuestra sociedad, pero que simultáneamente producen muchos contaminantes (SO_x , NO_x , Partículas Suspendidas Totales, etc.). Las refinerías son las mayores productoras industriales de compuestos orgánicos volátiles (COV's) ya que durante el año 2011 emitieron 42.8 toneladas; estos productos químicos reaccionan con los óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera y la luz solar, produciendo una serie de reacciones secundarias provocando la formación de ozono a nivel del suelo (troposfera). Estas reacciones son mucho más intensas en presencia de luz solar y ya que estas son las causantes de producir el fenómeno conocido como smog fotoquímico creándose atmósferas con alto contenido en ozono de un color marrón – rojizo.

Los COV's son motivo de preocupación ya que debido a las características tóxicas o carcinogénicas que varios de ellos poseen pueden presentar un peligro a la salud. Los efectos dependerán de la naturaleza de cada compuesto, del grado y del período de exposición al mismo. Debido a su gran variedad, no se conocen completamente sus efectos, sin embargo, para algunos de ellos, como el benceno, se ha reconocido su papel carcinogénico. El desarrollo e implementación de técnicas biológicas y fisicoquímicas para el tratamiento y/o eliminación de COV's contenidos en gases y vapores pueden ser alternativas para la recuperación de estos compuestos.

El proceso de adsorción es uno de los métodos más efectivos para el control de las emisiones de COV's, es necesario utilizar un medio adsorbente para llevar a cabo el proceso. Comúnmente se utiliza el carbón activado como medio adsorbente, esto se debe a que posee una gran superficie y volumen de poro, esta propiedad conlleva a que las moléculas de los COV's puedan ser adsorbidas en su superficie. Son las altas temperaturas, la atmósfera especial y la inyección de vapor del proceso de fabricación del carbón activado lo que "activa" y crea la porosidad. Una de las ventajas del proceso de adsorción es que se pueden recuperar los COV mediante un proceso de desorción; el cual consiste en suministrar calor al sistema y mediante el paso de un flujo de gas inerte por la columna, recuperar los COV contenidos en el medio adsorbente.



OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Establecer una metodología para la recuperación de un compuesto orgánico volátil (ciclohexano), adsorbido en carbón activado de tipo mineral e implementar un proceso de desorción.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Realizar el estudio de arte de los procesos de desorción de compuestos orgánicos volátiles en la industria.
- Implementar y adaptar el proceso de adsorción del ciclohexano en carbón activado de tipo mineral.
- Realizar pruebas de desorción del ciclohexano en el sistema, bajo condiciones previamente establecidas.
- Proponer una metodología experimental para llevar a cabo los procesos de adsorción y desorción del ciclohexano contenido en carbón activado.



1. MARCO TEÓRICO

1.1. CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

La contaminación atmosférica es uno de los problemas ambientales más importantes, y es resultado de las actividades del hombre. Los gases que se liberan en la atmósfera producen efectos nocivos y afectan a la salud de las personas, animales y plantas.

El aire es la mezcla de gases que constituye la atmósfera terrestre, que permanecen alrededor de la tierra por la acción de la fuerza de gravedad. Los componentes naturales del aire más importantes son: Nitrógeno, oxígeno, bióxido de carbono, otros gases inertes y vapor de agua, el cual varía de acuerdo al lugar y sus condiciones. En teoría, el aire siempre ha tenido cierto grado de contaminación. Los fenómenos naturales tales como la erupción de volcanes, tormentas de viento, descomposición de plantas y animales e incluso los emitidos por los océanos "contaminan" el aire. Sin embargo, cuando se habla de la contaminación del aire, los contaminantes son aquéllos generados por la actividad del hombre; dicha contaminación, proviene de la adición de sustancias emitidas a la atmósfera que causan un desequilibrio (químico o físico) en la composición original.

Existen dos tipos de contaminantes:

- Los que son emitidos directamente a la atmósfera como resultado de un proceso de combustión llamados *contaminantes primarios*, estos son el dióxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono (CO), vapores de combustibles y solventes, plomo (Pb) y partículas suspendidas.
- Una vez en el aire, algunos contaminantes primarios reaccionan con otros compuestos y forman contaminantes de igual o mayor toxicidad, estos se denominan *contaminantes secundarios*, como el ozono (O_3), el dióxido de nitrógeno (NO_2) y algunos tipos de partículas.

El viento, las variaciones de temperatura, la cantidad de radiación solar y la lluvia son los principales factores meteorológicos que influyen y determinan la distribución, dispersión y concentración de los contaminantes. Los contaminantes del aire se han clasificado como contaminantes *criterio* y *no criterio*. Los contaminantes *criterio* se han identificado como perjudiciales para la salud y el bienestar de los seres humanos. Se les llamó contaminantes *criterio* porque fueron objeto de evaluaciones publicadas en documentos de calidad del aire en los Estados Unidos de América (EUA), con el objeto de establecer niveles permisibles para proteger la salud, el medio ambiente y el bienestar de la población.



Para cada contaminante *criterio* se han desarrollado guías y normas. Las guías son recomendaciones que establecen los niveles de exposición a contaminantes atmosféricos, a fin de reducir los riesgos o proteger de los efectos nocivos. Las normas establecen las concentraciones máximas de los contaminantes atmosféricos que se permiten durante un período definido, estos valores límite son diseñados con un margen de protección ante los riesgos y tienen la finalidad de proteger la salud humana y el medio ambiente.

Los contaminantes *criterio* más importantes, así como la normatividad mexicana que los rige se muestran en la Tabla 1 (Terrez-Speziale, 1996).

Tabla 1. Contaminantes *criterio* más importantes (Terrez-Speziale, 1996).

Contaminante <i>criterio</i>	Normatividad
Partículas suspendidas	NOM-025-SSA1-1993
Ozono (O_3)	NOM-020-SSA1-1993
Monóxido de Carbono (CO)	NOM-021-SSA1-1993
Óxido de Nitrógeno (NO_2 , NO)	NOM-023-SSA1-1993
Dióxido de azufre (SO_2)	NOM-022-SSA1-2010
Plomo (Pb)	NOM-026-SSA1-1993

Otro tipo de contaminantes que no son considerados *criterio* pero que también se han encontrado de forma considerable en el ambiente son los compuestos orgánicos volátiles (COV'S).

Inicialmente, en la lista de los contaminantes *criterio* se incluía a los hidrocarburos. Los hidrocarburos, también denominados compuestos orgánicos volátiles (COV's), son precursores en la formación de ozono. Aunque generalmente hay reglamentos que controlan los COV's, no hay control específico para los COV's en el aire. El control adecuado de los COV's se refleja en la reducción de la concentración de ozono en el aire. La tabla 2 muestra los compuestos orgánicos volátiles más comunes en el ambiente, así como su peso molecular.



Tabla 2. Compuestos orgánicos volátiles más comunes en el ambiente (Elaboración propia)

Compuesto orgánico Volátil	Peso molecular (g/mol)
Acetaldehído	44.05
Acetona	58.08
Benceno	78.11
Etilenglicol	62.07
Formaldehído	30.03
Hexano	86.17
Heptano	100.21
Naftaleno	128.17
Estireno	104.15
Tolueno	92.14
Xileno	106.16
Ciclohexano	84.16

1.1.1. COV'S Y LA FORMACIÓN DE OZONO EN LA ATMÓSFERA

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's), son hidrocarburos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono por molécula. Se clasifican en COV's ligeros, aquellos que contienen de 2 a 11 átomos de carbono, y pesados de 12 a 20 átomos de carbono. De acuerdo a su estructura se les denomina *alcanos* por poseer enlaces sencillos entre cada átomo de carbono; *alquenos* con doble enlace; *alquinos* con triple enlace; *aromáticos* con un anillo bencénico, y halogenados por contener en su estructura un elemento del grupo de los *halógenos* (Sánchez, 2004).

Son COV's todos aquellos hidrocarburos que se presentan en estado gaseoso a la temperatura ambiente normal o que son muy volátiles a dicha temperatura. Suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a doce y contienen otros elementos como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno (Gobierno Vasco, 2010).

Según el Real Decreto 117/2003 sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades, es todo compuesto orgánico que tenga a 293.15 °K una presión de vapor de al menos 0.01 kPa, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso, refiriéndose siempre a la sustancia y compuestos, así como a los productos que los contengan (Gobierno Español, 2003).

Resulta sumamente complicado identificar de forma precisa todas las posibles fuentes de emisión de COV's, su distribución espacial, densidad, tipo de compuestos que emiten y su intensidad, para establecer en un instante dado la



forma (relación causa-efecto) en que las emisiones de COV's afectan a la calidad del aire en un área determinada (Gómez, 2009). En una muestra típica de aire urbano se pueden identificar cerca de 250 especies químicas de COV's, cada una de ellas con propiedades químicas y tóxicas distintas. Estudiar cualitativamente las especies químicas de los COV's y las concentraciones en que se encuentren en la atmósfera es importante ya que esta información permite entender los procesos químicos que generan contaminantes secundarios como el ozono (O_3).

Pese a su importancia, en México no existe una norma para los COV's, debido en parte al gran número de especies químicas involucradas y a que las técnicas de muestreo y análisis aún representan un alto costo y cierta complejidad.

Debido a su naturaleza reactiva, los COV's provocan la formación de contaminantes secundarios, de los cuales el O_3 (ozono) ha sido el más estudiado en la Ciudad de México (Sanchez, 2004).

Como se muestra en la Figura 1, el ciclo natural de formación y destrucción del O_3 comienza por la acción de la luz solar sobre la molécula de dióxido de nitrógeno (NO_2), el cual se divide en monóxido de nitrógeno (NO) y oxígeno atómico (O^2), este último se une con una molécula de oxígeno del aire (O_2) para formar O_3 , que a su vez reacciona con el NO para formar nuevamente NO_2 y O_2 , manteniendo en equilibrio las concentraciones de reactivos y de productos de reacción. Sin embargo, la presencia de COV's altera el ciclo, ya que compiten efectivamente con el O_3 por el NO , de tal manera que parte del O_3 permanece sin reaccionar y se acumulan en la atmósfera. Es importante mencionar que la producción de O_3 no se encuentra en relación lineal con la emisión de sus precursores, por lo que la respuesta del O_3 a cambios en las concentraciones de sus precursores es sumamente compleja y variable (Sanchez, 2004).

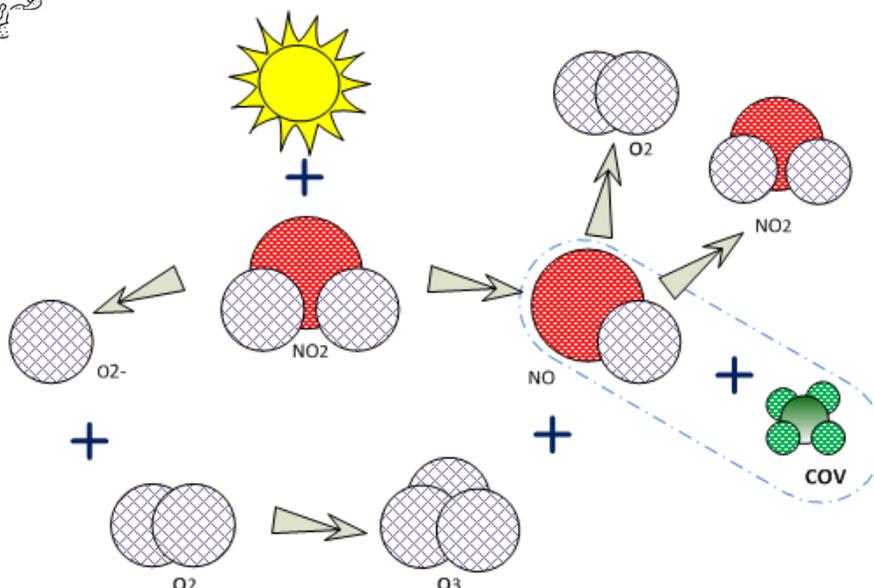


Figura 1. Ciclo natural (de formación y destrucción) y alterado (por presencia de COV's) del ozono (Elaboración propia).

1.1.2. COV'S EN LA CIUDAD DE MÉXICO

Las primeras mediciones de Compuestos Orgánicos Volátiles en la Ciudad de México fueron realizadas por el Instituto Nacional de Ecología y la EPA (Environmental Protection Agency) en 1991. A partir del año siguiente, el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), en colaboración con otras instituciones, realizó campañas de muestreo en sitios específicos (noreste, centro y suroeste de la ciudad). Las muestras fueron colectadas en noviembre y marzo (de 1992 al 2000) y desde los primeros resultados se reportaron concentraciones de COV's tan altas como las reportadas en el sur de California, Estados Unidos, donde se presentan los problemas más severos de contaminación por O₃ en ese país. En la ciudad de México, las concentraciones promedio (de 1992 al 2000) han sido de 3.5 ppmC (número de moléculas de carbono encontradas en un millón de moléculas de aire), con máximos de 7.1 ppmC.

Con relación a la abundancia por familias, se encontró que los alcanos son el grupo predominante (50-60%), seguidos de los compuestos aromáticos (15-20%) y los alquenos (10% aproximadamente). Esta proporción se ha mantenido a lo largo del tiempo, lo cual implicaría que las emisiones han permanecido relativamente constantes. Es importante mencionar que aún cuando los alcanos presentan una menor reactividad con respecto a los alquenos y compuestos aromáticos, se encuentran en una proporción elevada, por lo que también pueden ser importantes en la formación de O₃.



A pesar de que se han identificado más de 250 especies químicas en la atmósfera de la Ciudad de México, existen compuestos que ocupan un porcentaje importante con respecto al total de la concentración de los COV's, tales como el propano y el *n*-butano, los cuales representan por lo general el 25% de los COV's. Ambas especies se asocian a emisiones por distribución y combustión del gas LP. En la mayoría de los casos, el *i*-pentano ocupa el tercer lugar en abundancia y es emitido principalmente por el escape de los vehículos de gasolinas. Se ha encontrado que algunos compuestos aromáticos como el tolueno y benceno están presentes en porcentajes importantes en la atmósfera de la ciudad de México (Sanchez, 2004).

1.1.3. RIESGOS A LA SALUD POR EFECTO DE LOS COV'S

Los COV's son compuestos gaseosos que destacan en varios aspectos por su impacto ambiental y en la salud humana. Por un lado actúan como precursores para formación de ozono, que a su vez es un gas tóxico, que irrita a las mucosas, reduce la capacidad física en el humano, y causa daño a la vegetación (Arriaga-Colina et al., 2004). Por otro lado se encuentran dentro del grupo de los COV's algunos gases carcinogénicos como el benceno, y otros probablemente carcinogénicos como el formaldehído, el 1,3-butadieno, el acetaldehído, y los estirenos (Carb, 1989). Los COV's que se incluyen en la guía de la calidad del aire para Europa (OMS, 2002) se presentan en la Tabla 3. Con respecto al benceno, uno de los compuestos carcinogénicos más abundantes por las emisiones vehiculares, no existe recomendación por parte de la OMS para su límite máximo. En la Comunidad Europea (CE, 2000) se estableció como límite máximo permisible $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1.5 ppbv) como promedio anual de benceno. En México aún no existe norma para ninguno de los compuestos orgánicos volátiles, sin embargo y en vista de la preocupación a nivel internacional sobre sus efectos en la salud, es de esperarse una norma al respecto a mediano plazo.



Tabla 3. COV's que se incluyen en la guía de calidad de aire para Europa (OMS, 2002)

Compuesto	Efecto principal en el humano	Recomendaciones (OMS, 2002)
Benceno	Leucemia	ND
Butadieno	Leucemia*	ND
Formaldehido	Irritación de nariz y garganta	0.1 mg/m ³ (30 min)
Benzo (a) pireno	Cáncer*	ND
Estireno	Cáncer*, efectos neurológicos	0.26 mg/m ³ (1 semana)
Tolueno	Efectos en el sistema nervioso central	0.26 mg/m ³ (1 semana)

* Probable

ND Ningún valor recomendado disponible por el momento

De los efectos a la salud producidos por los COV's, los hematológicos son los más ampliamente documentados, dado que los componentes celulares de la sangre son muy susceptibles a estas sustancias produciendo pancitopenia, anemia aplásica y leucemia (SEMARNAT, 2003).

El carácter volátil de los COV's hace que éstos se evaporen rápidamente en el aire, alcanzando concentraciones importantes en espacios confinados. Los riesgos mayores para el ser humano se producen por la adsorción de éstos a través de la piel y por inhalación. El contacto directo con la piel permite que los COV's pasen a la sangre, causando efectos inmediatos y a largo plazo. La inhalación constituye la vía de exposición más peligrosa, porque los pulmones pueden distribuir éstos compuestos, o cualquier otra sustancia, por todo el cuerpo, pudiéndose inhalar concentraciones muy elevadas en plazo breve, siendo esta vía, particularmente difícil de controlar.

Los COV's poseen la propiedad de ser liposolubles, es decir, que una vez que se introducen en el organismo tienen afinidad por los tejidos grasos y no suelen disolverse en agua, aunque sus metabolitos sí son hidrosolubles. Por la vía de inhalación, recorren las vías respiratorias, de donde pasan a la sangre y de ahí a los diferentes órganos, donde tienden a acumularse. Con el paso del tiempo las concentraciones acumuladas pueden alcanzar niveles que representen un riesgo para la persona y, en particular, para los fetos durante su desarrollo embrionario.

En algunos estudios de toxicidad, en los que se relacionan las lesiones neurológicas con la exposición crónica a COV's, los investigadores hallaron un menor rendimiento en los trabajadores que estaban expuestos a niveles inferiores a los máximos legales fijados por las autoridades. Por ejemplo, en un estudio



efectuado en Suecia (SMA, 2010) sobre los pintores de automóviles y de la industria que utilizan aerosoles, se descubrió un aumento estadístico significativo de síntomas psiquiátricos como la irritabilidad y dificultades de concentración.

La mayoría de los Compuestos Orgánicos Volátiles son inflamables y explosivos, lo que representa otro tipo de riesgo diferente asociado a estos compuestos. Algunos no arden con facilidad, pero sí tienden a descomponerse a altas temperaturas dando lugar a otros compuestos altamente tóxicos; tal es el caso de los compuestos halogenados que se convierten en fosgeno, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, etcétera. El peligro de explosión varía de un compuesto a otro, por lo que es necesario conocer las condiciones de concentración, presión, temperatura, entre otros.

1.2. PRINCIPALES FUENTES GENERADORAS DE COV'S

En atmósferas urbanas, las principales fuentes antropogénicas de COV's (aunque no las únicas), son las fuentes móviles. De ellas, destacan las emisiones debidas al tráfico automotriz, principalmente emisiones por el tubo de escape y pérdidas por evaporación, además de las emisiones propias de la gasolina líquida que están presentes en el medio ambiente de prácticamente cualquier área urbana. Estas emisiones dependen no sólo del tipo de motor (explosión, diesel, etc.), sino también del propio régimen de funcionamiento del mismo, del combustible que utilicen y de la edad del vehículo. Incluso la composición de la gasolina varía dependiendo de la región geográfica, la estación del año, requerimientos de octanaje o la fuente de crudo de la que procesa.

También son de particular importancia en áreas urbanas las emisiones fugitivas del transporte y distribución de combustibles (gasolinas, gasóleos y gas LP), las emisiones procedentes de gas natural y del uso de disolventes. Ocasionalmente, las áreas urbanas se ven influenciadas, además, por fuentes estacionarias industriales, que emiten COV's específicos: centrales térmicas, fuentes de combustión, industria química, petroquímica, siderurgia, metalurgia, papelera, evaporación de disolventes orgánicos de uso industrial, tratamiento y gestión de residuos y agricultura e industria alimentaria. El tipo de compuestos y los niveles de concentración de los COV's emitidos son característicos de los procesos industriales en los que están implicados (Gómez, 2009).

En la Tabla 4 se muestran los porcentajes en peso de los Compuestos Orgánicos Volátiles emitidos a la atmosfera en mayor cantidad por distintas fuentes de emisión (Gómez, 2009).



Tabla 4. Contenido relativo de COV (% en peso) para las distintas fuentes de emisión (Gómez, 2009).

COMPUESTO	FUENTE DE EMISIÓN						
	Vehículos	Vapores de gasolina	Refinerías de petróleo	Pinturas	Aguas Residuales	Artes gráficas	Vapores
Etano	3.1	0.0	4.8	0.0	0.0	0.0	0.0
Etileno	18.2	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Acetileno	7.8	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Propano	6.7	0.39	21.3	0.0	0.0	0.0	0.0
Propileno	3.2	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
Isobutano	1.2	13.4	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0
n-butano	9.0	30.2	17.6	0.0	0.0	0.0	0.0
Isopentano	7.2	31.4	16.8	0.0	0.0	0.0	0.0
n-pentano	3.2	13.2	7.3	0.0	0.0	0.0	0.0
2-metilpentano	2.9	4.9	7.3	0.0	0.0	0.0	0.0
3-metilpentano	1.9	2.5	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0
n-hexano	1.4	2.0	3.6	0.0	0.0	0.0	0.0
2,4-dimetilpentano	1.1	0.3	1.7	3.3	0.0	0.0	0.00
Benceno	6.6	0.5	1.4	0.27	3.2	0.0	0.0
Tolueno	14.2	0.9	4.7	78.3	8.4	93.1	0.0
Etilbenceno	2.0	0.04	0.6	1.4	1.0	0.0	0.0
p-xileno	6.5	0.04	1.4	8.1	0.0	6.9	0.0
o-xileno	3.9	0.04	0.85	8.6	0.0	0.0	0.0
Cloroformo	0.0	0.0	0.0	0.0	11.6	0.0	0.0
1,1,1-tricloroetano	0.0	0.0	0.0	0.0	31.6	0.0	55.1
Tricloroetileno	0.0	0.0	0.0	0.0	16.8	0.0	33.3
percloroetileno	0.0	0.0	0.0	0.0	27.4	0.0	11.6
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100

1.2.1. IMPORTANCIA DE LAS REFINERÍAS EN MÉXICO

La industria de la refinación en nuestro país presenta distintos retos, entre los que se encuentra la creciente demanda de los productos derivados del petróleo vinculada al desarrollo económico del país; el compromiso en el cuidado del medio ambiente a través de la elaboración de combustibles cada vez más limpios; maximizar el valor del petróleo procesado mejorando eficiencias y rentabilidad. Aunado a esto existe una incertidumbre respecto a la disponibilidad de crudos



cada vez más pesados que requerirían de procesos más complejos para la obtención de petrolíferos que requiere el país.

Otro de los grandes retos que enfrenta la industria de refinación del país en el futuro cercano será el ampliar la capacidad de distribución y almacenamiento de productos petrolíferos; en este sentido, se planea ampliar y reubicar terminales de almacenamiento, ampliar los sistemas de carga y descarga, rehabilitar los tanques y sistemas de seguridad y renovar la flotilla de reparto local (SENER, 2010).

En las refinerías del país, (desde sus inicios) en sus procesos productivos se utilizan separadores de agua-aceite con bajos niveles de efectividad operativa, que generaban emisiones importantes de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) a la atmósfera, los cuales son precursores de compuestos secundarios.

1.2.2. EMISIONES DE COV'S EN LA INDUSTRIA PETROLERA

Debido a la industria de la química básica, petroquímica y de refinación del petróleo, se han producido grandes cantidades de residuos peligrosos, difíciles de cuantificar, entre los que se encuentran los COV's.

De tal manera que la principal industria de la refinación en México "Petróleos Mexicanos" (Pemex), tiene por objeto prevenir o reducir los efectos directos e indirectos de las emisiones de COV's al medio ambiente. Tal que las emisiones a la atmósfera generadas por Pemex muestran una tendencia hacia la baja a partir del año 2009. En la Tabla 5 se muestran datos de la emisión a la atmósfera de contaminantes prioritarios (Cifra del Sistema de Información de Seguridad Industrial y Protección Ambiental (SISPA) 2011 al 25 de abril de 2012).

Tabla 5. Emisiones totales de compuestos a la atmósfera para los años 2006-2011 (PEMEX, 2011)

Emisiones	2006 ^a	2007 ^a	2008 ^a	2009 ^a	2010 ^a	2011 ^a	Variación 2010/2011
SO _x	515,9	576,9	946,2	831,1	632,2	471,0	-25.5%
NO _x	93,9	109,2	108,5	108,0	97,8	112,8	15.3%
COV's	49,2	46,9	50,4	45,9	44,4	42,8	-3.6%
PST*	19,8	19,9	19,5	20,5	20,5	21,3	3.9%
Total	678,8	753,1	1,124,6	1,005,5	794,9	647,9	-18.5%

* Partículas suspendidas totales

^a Unidades, toneladas.

Durante el 2011 las emisiones a la atmósfera generadas por las actividades de Pemex, NO_x , SO_x , así como COV's y partículas sólidas disminuyeron en un 18.15% respecto a 2010. Estas se desprenden de diferentes fuentes incluyendo la unidad de desintegración catalítica, los procesos de recuperación de azufre, calentadores, desfuegos, quemadores y almacenamiento de los productos o materias primas. Los sellos de las bombas y las válvulas pueden originar las emisiones fugitivas (SENER, 2010).

1.3. MÉTODOS DE CONTROL PARA EMISIONES DE COV'S

Para alcanzar los estándares de emisiones establecidos en las NOM o por programas específicos tales como Programas de Gestión para mejorar la calidad del aire (ProAire), se están aplicando y/o desarrollando varias técnicas para el tratamiento de gases emitidos. Los métodos para el control de los COV's en emisiones de fuentes fijas se pueden clasificar en dos grandes grupos: los métodos fisicoquímicos y los métodos biológicos (Formabuena, 2009).

La Figura 2 muestra los métodos de control para emisiones de COV's actualmente utilizados.

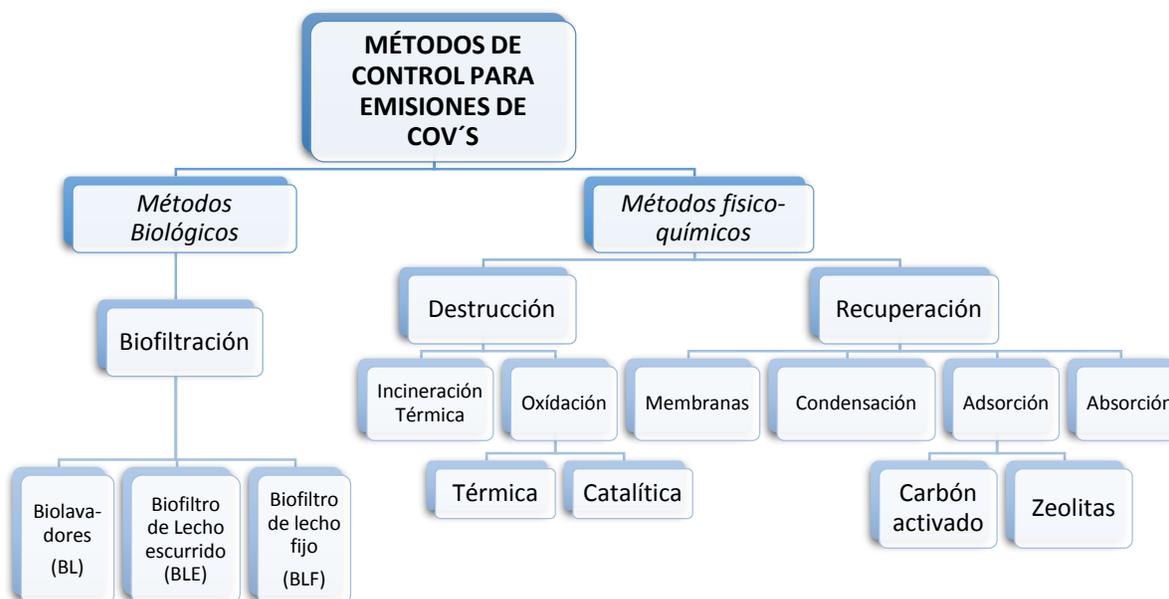


Figura 2. Métodos de control para emisiones de COV's (Elaboración propia).



Las técnicas de separación se utilizan como un medio de control de la contaminación del aire, con la finalidad de remover el contaminante del gas portador. Si el contenido de contaminantes del flujo limpio cumple con los estándares de emisión, la corriente puede ser descargada a la atmósfera (Brown A., 2001). La Tabla 6 muestra las principales diferencias entre las técnicas utilizadas actualmente para la remoción de COV's.

Tabla 6. *Ventajas y desventajas entre los métodos de control para emisiones de COV's (Brown A., 2001).*

Método	Conc. aplicable (ppm)	Eliminación (%)	Ventajas	Desventajas	Temperatura (°C)	Costo (USD/cfm)	
Oxidación Térmica	100-2000 ¹	95-99 ^a	-Alta eficiencia de destrucción. -Aplicabilidad amplia. -Se puede recuperar la energía térmica.	-Los compuestos orgánicos no pueden ser recuperados. -Costos muy elevados.	700-1000	15-90	
	20 ²	95 ^b					
	100 ²	99 ^b					
	50 ²	90 ^b					
Oxidación catalítica	100-2000 ¹	90-98 ^a	-Alta eficiencia de destrucción. -Puede ser menos costosa que la incineración térmica.	-Los compuestos orgánicos no pueden ser recuperados. -Limitaciones técnicas.	350-500	15-90	
	50 ²	>90 ^b					
	100 ²	>95 ^b					
Biofiltración	<5000	60 - 96	-	-	10-40	15-75	
Condensación	5000-10000 ¹	70 - 85 ^a	-Buena para la recuperación de disolventes.	-Aplicabilidad limitada	Ambiente	20-120	
	500 ²	50 ^b					
	10000 ²	95 ^b					
Absorción	500-5000 ¹	90-98 ^a	-Especialmente bueno para los gases ácidos inorgánicos	-Aplicabilidad limitada	Ambiente	25-120	
	250 ²	90 ^b					
	1000 ²	95 ^b					
	5000 ²	98 ^b					
Adsorción (carbón activado)	20-5000 ¹	80 - 90 ^a	-Baja inversión de capital. -Bueno para la recuperación de disolventes.	-Aplicabilidad selectiva. -Restricciones en la temperatura y humedad.	<55	10-35	
	200 ²	50 ^b					
	1000 ²	90-95 ^b					
	5000 ²	98 ^b					
Adsorción	Membranas	20-5000	90 - 96	-	-	Ambiente	15-40
	Zeolitas	Muy bajas	90 - 99	-	-	Ambiente	15-30

¹ Unidades máxicas

² Unidades volumétricas.

^a

^b

(MAPFRE,2002)

(BROWN, SHENELLE,2001)



1.3.1. MÉTODOS BIOLÓGICOS

Estas tecnologías se basan en la degradación o transformación de los contaminantes en compuestos menos dañinos. En términos generales, la purificación biológica es un proceso en el cual los gases contaminados son tratados al entrar en contacto con un medio biológicamente activo (Formabuena, 2009). El límite de estos procesos es la biodegradabilidad de los contaminantes, en donde los compuestos biogénicos (generados por procesos biológicos) son fácilmente biodegradables, mientras que aquellos con estructuras químicas no naturales (xenobióticos) pueden ser más difíciles. Los sistemas biológicos de tratamiento de aire, son considerados como tecnologías limpias (tecnologías verdes) con base en los siguientes aspectos:

- Requieren de menos uso intensivo de energía (menos impacto ambiental y costo de operación).
- No utilizan sustancias peligrosas para su operación.
- No requieren condiciones extremas de trabajo.
- Al igual que la oxidación catalítica, el contaminante es destruido en lugar de sólo transferirse de fase.
- La selección del sistema adecuado deberá hacerse considerando las características de la corriente gaseosa a tratar, la eficiencia de remoción esperada y los costos involucrados.

1.3.1.1. *Biofiltración*

La Biofiltración se desarrolló inicialmente para eliminar olores de los gases de desecho, pero actualmente se ha extendido su aplicación a la eliminación de COV's en procesos industriales. Se basa en la capacidad de los microorganismos para convertir, bajo ciertas condiciones aeróbicas, los contaminantes orgánicos en dióxido de carbono, agua y biomasa. La corriente gaseosa ha de ser tratada previamente, humidificada, enfriada y limpiada de material particulado. La principal ventaja es que no transfiere la contaminación a otro medio, y se caracteriza, además, por el bajo consumo de energía.

La biofiltración depende de la biodegradabilidad de los contaminantes. Algunos compuestos pueden tener estructuras que resisten a las reacciones microbianas: la oxidación podría no ser completa, llegándose incluso a formar subproductos más tóxicos que los compuestos originales. Por ejemplo, durante la transformación aeróbica del tricloroetileno se puede formar como subproducto cloruro de vinilo que es altamente tóxico (MAPFRE, 2002). Actualmente se pueden encontrar tres tipos: biofiltro de lecho fijo (BLF), biofiltro de lecho escurrido (BLE) y biolavador. Esta clasificación se basa en las condiciones en las que se encuentran los

microorganismos en el sistema y del patrón de flujo de la fase acuosa, tal y como se muestra en la tabla 7 (Estrucplan, 2004).

Tabla 7. Tipos de biofiltros (Estrucplan, 2004).

TIPOS DE BIOFILTRO	FASE BIOLÓGICA	FASE LÍQUIDA
Biolavador	Dispersa	En movimiento
Biofiltro de lecho escurrido	Estacionaria	En movimiento
Biofiltro de lecho fijo	Estacionaria	Estacionaria

I. Biolavadores (BL)

El compuesto a degradar primero es absorbido en la fase líquida localizada en la torre de absorción llena de líquido. La operación consiste en hacer fluir el gas a contracorriente a través del líquido, donde los contaminantes y el O₂ son absorbidos. Posteriormente el líquido es alimentado a un reactor empacado de un material inerte cubierto de la película biológica encargada de degradar al contaminante (Figura 3). Los BL son los sistemas más adecuados para el tratamiento de compuestos muy solubles en agua. Las principales ventajas de los Biolavadores son: a) la recirculación del líquido que favorece la no acumulación de productos que pudieran tener efectos nocivos para los microorganismos y b) la facilidad de control del proceso biológico a través de la composición del medio líquido. Sin embargo, el requerimiento de dos equipos, uno para la absorción y otro para la biodegradación del contaminante, los hace poco convenientes con respecto a los biofiltros de lecho escurrido (Estrucplan, 2004).

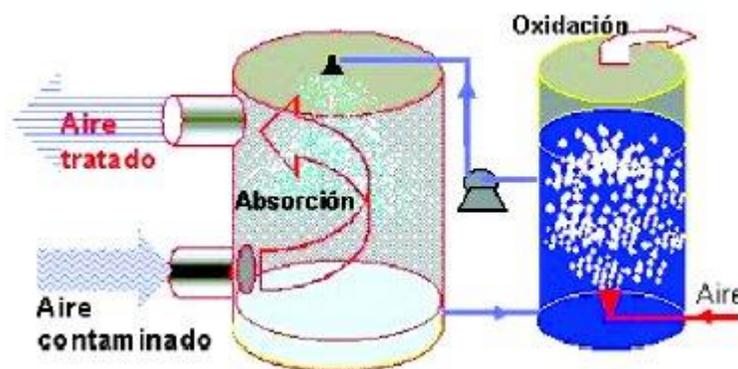


Figura 3. Biolavadores (BL), (Estrucplan, 2004).

II. Biofiltros de Lecho Escurrido (BLE)

El biofiltro de lecho escurrido (BLE) o de recirculación, consiste de una columna empacada con un soporte inerte (usualmente de material cerámico o plástico) donde se desarrolla la biopelícula. A través del lecho se alimenta una corriente gaseosa que contiene al sustrato por biodegradar y una corriente líquida que es comúnmente reciclada a través del lecho y que tiene la función de aportar nutrientes esenciales a la biopelícula, así como de remover los productos de degradación de los microorganismos (Figura 4). Estos sistemas se recomiendan para compuestos solubles en agua. Los BLE tienen similares ventajas que los biolavadores, ya que la recirculación del líquido facilita la eliminación de los productos de reacción así como un mayor control sobre el proceso biológico a través del control del pH y la composición del medio líquido.

La operación de absorción y biodegradación del contaminante en los BLE se lleva a cabo en un solo reactor, lo cual los pone en ventaja sobre los Biolavadores respecto a la huella física y la operación del mismo. Se ha reportado que en ambos sistemas el principal problema de operación es la solubilización del gas en la fase acuosa, aunque es menos crítico en los BLE (Estrucplan, 2004).

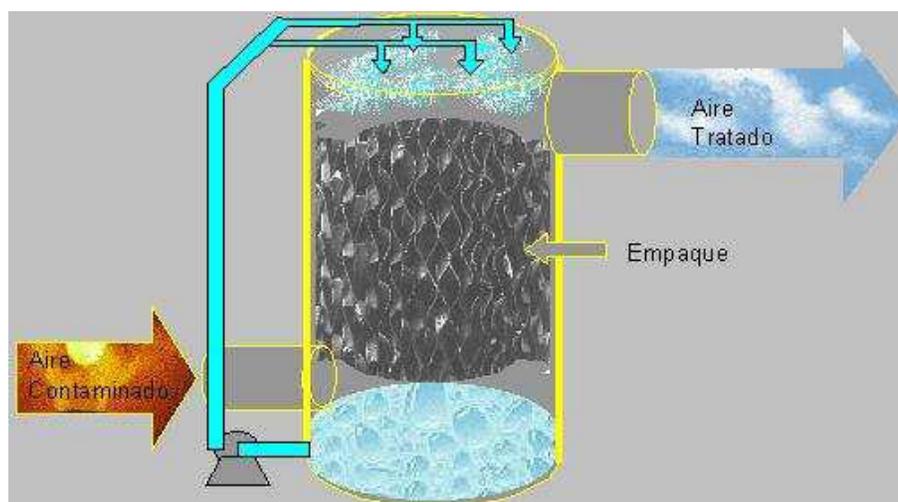


Figura 4. Biofiltro de lecho escurrido (BLE), (Estrucplan, 2004).

III. Biofiltros de Lecho Fijo (BLF)

Los biofiltros de lecho fijo (BLF) constan de un lecho empacado que se conoce como material filtrante y que puede ser sintético u orgánico, que sirve como soporte para los microorganismos y en el caso de los orgánicos como fuente de nutrientes para el crecimiento microbiano. Ejemplos de materiales filtrantes utilizados en este tipo de filtros son rocas porosas, tierra de diatomeas, perlita, tierra, trozos de maderas, diferentes tipos de compostas, residuos orgánicos tales como cáscaras de cacahuete, de arroz o de coco, cortezas de pino, fibra de caña de azúcar, entre otros. El principio de los biofiltros de lecho fijo consiste en hacer pasar la corriente gaseosa saturada de humedad que contiene al contaminante a través del lecho en donde los contaminantes son degradados por los microorganismos (Figura 5). Una característica importante de los BLF es la ausencia de la fase acuosa móvil que los hace convenientes para tratar contaminantes muy poco solubles en agua (Estrucplan, 2004).

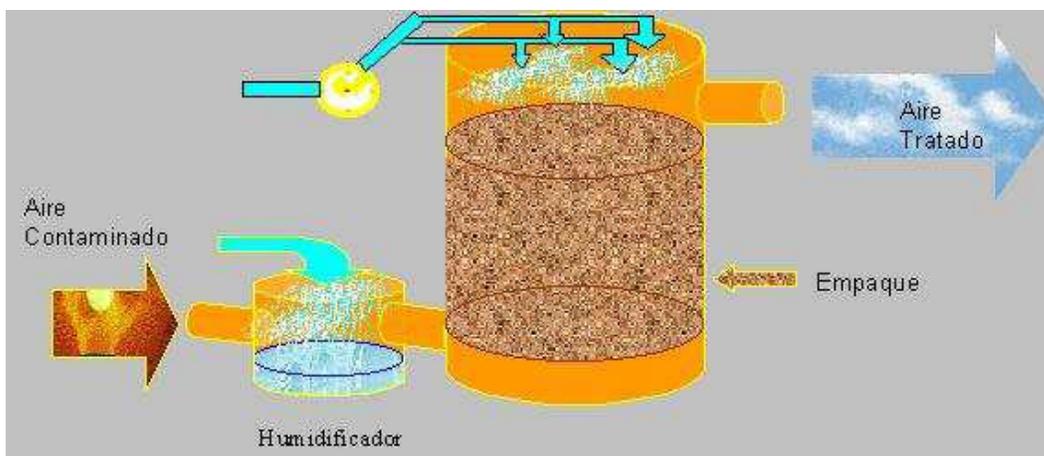


Figura 5. Biofiltro de lecho fijo (BLF), (Estrucplan, 2004).



1.3.2. MÉTODOS FISICOQUÍMICOS

Estos métodos se utilizan para el control de compuestos gaseosos tales como SO_x , NO_x , ozono (O_3), CO y COV dentro de los cuales se encuentran los procesos como la absorción, la adsorción, la condensación y la oxidación catalítica y/o la incineración térmica. Estos métodos tienen desventajas inherentes: los oxidantes químicos son costosos y en algunos casos peligrosos. En ciertas ocasiones el contaminante solo se transfiere de una fase a otra y queda el problema de disposición del agua o del carbón activado (este último requiere regeneración periódica). En varios de ellos se necesita un elevado consumo de agua, energía y combustibles, lo que lleva asociado altos costos de instalación y mantenimiento. No obstante, son técnicas rápidas y altamente eficientes y en algunos casos, constituyen la única opción para el control de ciertas emisiones (Fombuena, 2009).

1.3.2.1. Técnicas Destructivas

I. Incineración Térmica

Es uno de los métodos de control de emisiones más frecuentemente utilizados cuando la concentración de vapores orgánicos es generalmente 50 % menor al límite inferior de explosividad. El sistema consiste en una cámara (recubierta en su interior en la que se encuentran algunos quemadores, los cuales son utilizados para calentar la corriente gaseosa hasta la temperatura necesaria para la oxidación de los compuestos, generalmente entre 700 °C y 1,000 °C. En algunos casos una porción del gas a tratar se utiliza en dichos quemadores para proporcionar el oxígeno necesario para la combustión. El combustible utilizado puede ser gas natural, propano o butano y su consumo puede ser disminuido mediante la utilización de sistemas de recuperación o generación de calor. El proceso de oxidación térmica es generalmente rápido (ocurre en menos de un segundo) aunque puede variar dependiendo de la temperatura y de las condiciones de mezclado en cámara.

Los incineradores no se recomiendan para controlar gases que contengan compuestos que contienen halógenos o azufre, debido a la formación de cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno gaseoso, bióxido de azufre, y otros gases altamente corrosivos.

II. Oxidación térmica

Esta tecnología alcanza niveles de destrucción entre el 95 y el 99% de los COV's introducidos. La concentración de la corriente a tratar puede variar entre 100 y 20,000 ppm, y las temperaturas de 700 a 1,000 °C. Por otro lado, se evita la utilización de combustión térmica cuando la concentración de orgánicos supera en un 25 % el límite inferior de inflamabilidad. Aparte de los costos energéticos que



conlleva la oxidación térmica, otra desventaja importante es la posible generación de contaminación secundaria por óxidos de nitrógeno, debido a las altas temperaturas, lo que exige un posterior tratamiento (Aguado, 2002).

III. Oxidación catalítica

Los sistemas de oxidación catalítica oxidan directamente los COV's de forma similar a los sistemas de oxidación térmica; la principal diferencia es que el sistema opera a temperaturas más bajas, entre 350 y 500 °C. Esto es posible debido a la utilización de catalizadores que reducen las necesidades térmicas. Los diseños de reactores más comunes son de lecho fijo y tipo monolito. Estos sistemas se diseñan para concentraciones de COV's, que varían entre 100 y 2,000 ppm, y son apropiados para operar de forma cíclica. Su principal desventaja es el elevado costo de reponer el catalizador, además, el catalizador gastado puede requerir tratamiento como contaminante peligroso si no es reciclado (Aguado, 2002).

1.3.2.2. Técnicas de Recuperación

I. Condensación

En este proceso, los contaminantes gaseosos son removidos de la corriente gaseosa mediante el cambio de fase a líquido. Esto se logra incrementando la presión o reduciendo la temperatura o la combinación de ambas, sin embargo, considerando los costos de operación y mantenimiento de los equipos de compresión, la mayoría de los sistemas de condensación para tratamiento de aire operan bajo el principio de reducción de temperatura. La eficiencia de remoción de un condensador es generalmente del 90% y radica principalmente en el punto de rocío y en la temperatura de operación, existen tres tipos de condensadores: los convencionales, los criogénicos y los de refrigeración (SMA, 2012).

II. Absorción

Los procesos de absorción son métodos de transferencia de masa desde la corriente del aire que contiene la carga de los COV's hasta un líquido absorbente, impulsados por un gradiente de concentración. Las soluciones absorbentes incluyen agua, sosa cáustica, aminas y algunos hidrocarburos. El absorbente empleado dependerá de las características de solubilidad del COV a remover. Todos los sistemas de absorción buscan mejor la transferencia de masa, forzando el contacto de fase líquida con la fase gaseosa, ya sea en paralelo o a contra corriente. Estos sistemas están diseñados para operar en un amplio rango de eficiencia de remoción entre 70 y 99%. El factor más importante que afecta la



eficiencia de remoción es la solubilidad del contaminante líquido, seguido por la temperatura y el pH. Algunos sistemas que operan bajo este principio incluyen configuraciones tales como las torres de aspersion, torres empacadas o lavadores húmedos (SMA, 2012).

III. Membranas

La separación con membranas utiliza una estructura basada en compuestos poliméricos semipermeables para separar los vapores orgánicos de la corriente gaseosa. La fuerza impulsora para el flujo de aire es el gradiente de presión a través de la membrana conseguido con ayuda de una bomba de vacío, o bien de un gas de barrido. La membrana más apropiada para esta aplicación es de 10 a 100 veces más permeables a los COV's que al aire. Aunque la recuperación basada en membranas es un sistema con buenos resultados, se encuentra todavía en su etapa experimental; su adaptabilidad comercial depende de diversos factores, tales como su costo, su capacidad de permeación o su diseño para poder tratar una alta variedad de COV's (Aguado, 2002).

IV. Adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La fase que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase que será usada para adsorber se llama "adsorbente". Los materiales sólidos empleados como adsorbentes son productos naturales o sintéticos. En cualquier caso, el proceso de fabricación ha de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Los adsorbentes naturales (arcillas, zeolitas) tienen pequeñas superficies. Los adsorbentes industriales y los carbones activados de buena calidad pueden llegar a tener entre 1.000 y 1500 m²/g.



1.4. PROCESO DE ADSORCIÓN

La adsorción es el proceso donde las moléculas de COV's son removidas de la corriente gaseosa, al transferirse a la superficie sólida del adsorbente. Está basada en la interacción entre adsorbato y adsorbente, que, en general, es un sólido microporoso con poros debajo de 2nm. Existen dos tipos de procesos de adsorción: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). La tabla 8 muestra las principales diferencias entre la adsorción física y química.

Tabla 8. Principales diferencias entre la adsorción química y física (Poblete, 2013).

ADSORCIÓN FÍSICA	ADSORCIÓN QUÍMICA
Interacciones débiles adsorbato – adsorbente, del tipo Van Der Waals, dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno	Enlaces fuertes, del tipo covalente (se forma un nuevo compuesto)
Adsorción reversible	Generalmente irreversible
Formación de mono o multicapas	Formación de monocapas
Calor de adsorción (entalpía) relativamente bajo $\Delta H = 1-10$ Kcal/mol	Calor de adsorción elevado, $\Delta H = 50-100$ Kcal/mol
Ocurre en todos los sólidos y en toda la superficie	Ocurre en ciertos sólidos y en determinados puntos
Poca selectividad	Gran selectividad
El adsorbente se puede regenerar mediante un proceso de desorción	Existe dificultad a la hora de regenerar el adsorbente

1.4.1. ADSORCIÓN DE GASES SOBRE SÓLIDOS

Cuando una molécula de gas golpea una superficie sólida, puede rebotar o quedar fija sobre la superficie, es decir, sufrir adsorción. En este caso la molécula adsorbida puede difundirse (moverse) sobre la superficie, quedarse fija, sufrir una reacción química o disolverse en el interior del sólido (Universidad de Valencia, 2009).

Las características principales de la adsorción física son las siguientes:

- La adsorción es altamente selectiva. La cantidad adsorbida depende en gran medida de la naturaleza y del tratamiento previo al que se halla sometido a la superficie del adsorbente, así como de la naturaleza de la sustancia adsorbida. Al aumentar la superficie de adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida.

- Es un proceso rápido cuya velocidad aumenta cuando aumenta la temperatura, pero desciende cuando aumenta la cantidad adsorbida.
- Dado que los procesos de adsorción son generalmente exotérmicos, al aumentar la temperatura disminuye la cantidad adsorbida.
- La fisisorción se lleva a cabo entre el adsorbato y el adsorbente mediante la formación de ligaduras de Van Der Waals (energías débiles), las cuales no solo se forman entre las moléculas del fluido y la superficie del sólido catalítico, sino también entre las propiedades moleculares del fluido.
- La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.
- La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La ΔH_{ads} para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes dependen de las interacciones A-A y por lo tanto es similar a la entalpía de condensación, como se muestra en la Figura 6 (Universidad de Valencia, 2009).

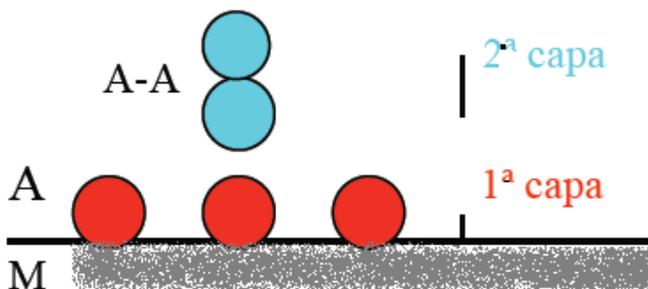


Figura 6. Fisisorción en multicapa (Universidad de Valencia, 2009).

1.4.2. MEDIOS ADSORBENTES

Como regla general, los solutos (adsorbatos) más fáciles para adherirse son los compuestos más complejos, molecularmente hablando, y los sólidos (adsorbentes) más usados son el carbón activado, alúmina activada, gel de sílice,



algunas tierras o arcillas especialmente activadas, zeolitas, resinas poliméricas, entre otras.

Los materiales sólidos empleados como adsorbentes son productos naturales o sintéticos. En cualquier caso, el proceso de fabricación ha de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Los adsorbentes naturales (arcillas, zeolitas) tienen pequeñas superficies. Los adsorbentes industriales y los carbones activados de buena calidad pueden llegar a tener entre 1.000 y 1.500 m²/g.

Otras características importantes que debe reunir un buen adsorbente son las siguientes:

- Alta capacidad de adsorción. La relación de equilibrio entre las fases influye en la eficiencia con que se alcanza la capacidad final y, en muchos casos, controla la capacidad real del soluto.
- Propiedades físicas y tamaño de partícula adecuados para garantizar la resistencia mecánica necesaria y facilidad de manejo, produciendo la menor pérdida de carga posible tanto en lechos fijos como en los móviles o fluidizados.
- Costo bajo, tanto de la materia prima como del proceso de fabricación.
- Fácil regeneración; por desorción, especialmente en el caso de los procesos continuos.

La sílica gel y el carbón activado son los adsorbentes más utilizados, adsorben una variedad de COV's y tienen excelentes propiedades de almacenamiento previo al análisis. En raras ocasiones se les usa para recolección y análisis cuantitativos de gases inorgánicos. La sílica gel es una sustancia altamente polar y adsorbe agua en mayor proporción que gases y vapores orgánicos, lo que debe ser considerado al recolectar muestras en corrientes de gas con alta humedad relativa. El carbón activado es el más usado para recolectar y almacenar vapores orgánicos. Como es no polar, el tomar muestras en ambientes con humedad relativa alta no ofrece los problemas que la sílica gel (Gamboa, 2001).



1.4.3. CARBÓN ACTIVADO COMO MEDIO ADSORBENTE

En la actualidad el carbón activado es ampliamente utilizado para remover el color, olor, sabor y un sin número de impurezas orgánicas durante el tratamiento de agua para el uso doméstico o industrial.

El carbón activado, es la sustancia adsorbente por excelencia; tiene capacidad de adsorber diversas sustancias, junto con la gran facilidad y rapidez de eliminación del medio tratado y la posibilidad de que una vez agotado, puede ser regenerado para su reutilización, permite un tratamiento eficaz y barato en múltiples aplicaciones, en muchas de las cuales en un producto insustituible (Formabuena, 2009).

Para la obtención de carbón se usan diversas materias primas tales como: carbón bituminoso, huesos animales, cáscara de coco, lignita, residuos de petróleo, azúcar, madera, huesos de aceituna, huesos de durazno, etc.; dichas materias primas son calentadas a altas temperaturas (aproximadamente 1000 °C), en ausencia de oxígeno. El resultado es una sustancia con millones de poros microscópicos en su superficie. El enorme conjunto de poros que ofrece una gran área superficial que facilita el proceso de adsorción de partículas.

Se caracteriza por tener un área superficial (alrededor de 500 a 1500 m² por gramo) con una elevada cantidad de poros finos, siendo en la superficie de éstos donde se lleva a cabo el proceso de adsorción de ciertos compuestos. Un proceso a altas temperaturas, en atmósfera inerte y la inyección de vapor durante el proceso de fabricación del carbón activado es lo que "activa" y crea la porosidad. La capacidad de un carbón activado para retener una sustancia determinada no solo está dada por su área superficial, sino por la proporción de poros cuyo tamaño sea el adecuado, es decir, de una a cinco veces el diámetro de la molécula de dicha sustancia. Si se cumple esta condición, la capacidad de un carbón activado puede ser de entre el 40% y el 60% de su propio peso, es decir, 1 kg de carbón retendrá entre 400 y 600 gramos del COV.

Entre los microcristales que constituyen el carbón, existen huecos o espacios vacíos los cuales se denominan poros. El área superficial total de estos poros, incluida el área de sus paredes, es muy amplia, siendo la principal razón de su gran capacidad de adsorción. De acuerdo con la terminología de la IUPAC, los poros cuyo tamaño no excede de 2nm son llamados microporo, que son donde ocurre el fenómeno de adsorción en mayor medida, los que exceden de 50 nm son llamados macroporos, éstos juegan un papel importante en el transporte del adsorbato a través de los mesoporos hasta los microporos, los mesoporos son de tamaño intermedio a los valores mencionados (entre 2 y 59 nm).

El volumen de los microporos es en general mayor de $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ pudiendo alcanzar elevados valores de área de una superficie interna. (Martínez, 2011). La figura 7 muestra una representación esquemática de los poros del carbón activado. El área superficial varía dependiendo de la materia prima, así como del proceso de activación (Apelsa, 2004).



Figura 7. Representación esquemática de los poros del carbón activado (Apelsa, 2004).

1.4.3.1. Clasificación del Carbón activado

Los carbones activados pueden clasificarse dependiendo al tamaño de las partículas en carbón activado en polvo (CAP) y carbón activado granular (CAG).

I. Carbón en polvo (CAP):

Los CAP presentan tamaños de partícula menores de 100 micrómetros, siendo los tamaños típicos entre 15 y 25 micrómetros. Su propiedad física más importante es la filtrabilidad y la densidad global o aparente; a mayor densidad global, mayor capacidad para eliminar un adsorbato por unidad de volumen de adsorbente. Los CAP son, aproximadamente, de dos a tres veces más baratos que los carbones en grano; su cinética de adsorción es rápida, puesto que se superficie es fácilmente accesible.

II. Carbón granular (CAG):

Los CAG presentan un tamaño medio de partícula entre 1 y 5 mm, pueden dividirse en dos categorías:

- a) Carbón activado troceado (o sin forma), y
- b) Carbón activado conformado (o con una forma específica, cilindros, discos, etc.).

Los carbones activados troceados se obtienen por molienda, tamizado y clarificación de briquetas de carbón o de trozos más grandes. Los carbones conformados pueden obtenerse por peletización o por extrusión de carbón en polvo mezclado con distintos tipos de aglomerantes.

Las propiedades físicas más importantes de los CAG, son la dureza y el tamaño de partícula. Buena parte del costo de operación con los carbones en grano se debe a las pérdidas por desgaste durante el manejo y la regeneración. Las pérdidas son menores en los carbones más duros.

En la figura 8, se muestran ejemplos de los carbones granulares y en polvo.

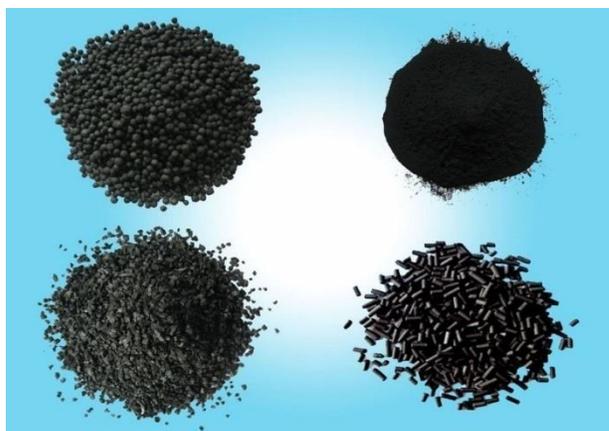


Figura 8. Ejemplos de carbón activado granular y en polvo

1.4.3.2. *Procesos de obtención y activación del carbón*

Los procesos de fabricación del carbón activado se puede dividir en dos tipos: activación física (también llamada térmica) y activación química (La Chaira, 2009).

I. Activación térmica (física)

En la activación física, la carbonización se realiza normalmente en ausencia de oxígeno a temperaturas menores de 700°C. La activación se hace inyectando gases oxidantes como vapor de agua o anhídrido carbónico (CO) a temperaturas de 800 a 950°C. Estos compuestos son los que crean los poros al oxidar parte de las moléculas de carbono, el diagrama de este proceso se muestra en la figura 9 (Ponce, 2005).

La porosidad de los carbones preparados mediante activación física es el resultado de la gasificación del material carbonizado a temperaturas elevadas.

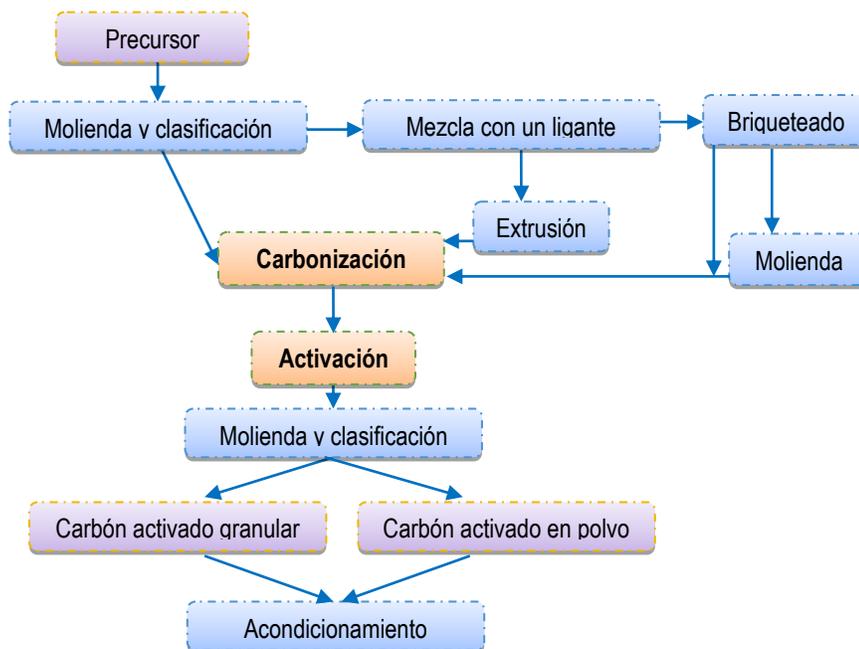


Figura 9. Diagrama de la activación física del C.A.(Elaboración propia).

II. Activación química

La activación química combina las etapas de carbonización y activación (a una temperatura de $\approx 500^{\circ}\text{C}$). El cloruro de zinc (ZnCl_2) y el ácido fosfórico (H_3PO_4) son agentes deshidratantes que aumentan la capacidad de adsorción. El ácido fosfórico retarda la oxidación del carbón, mientras que el carbonato de sodio la acelera, lo cual influye en las propiedades del producto final, el diagrama del proceso se muestra en la figura 10 (Ponce, 2005).



Figura 10. Diagrama de la activación química del C.A. (Elaboración propia)

1.4.4. VARIABLES QUE AFECTAN LA ADSORCIÓN EN C.A.

La adsorción en carbón activado se ve afectada por diversas variables: presión, temperatura, condiciones de operación, propiedades del medio adsorbente (carbón activado) y del adsorbato. A continuación se detalla cómo se afecta el proceso con dichas variables:

- I. *Propiedades relacionadas con el tipo de carbón activado:* diferencias en la química superficial y en los constituyentes de las cenizas pueden afectar la adsorción. Sin embargo, estas propiedades tienen una influencia pequeña respecto a cualquier otra de las que se están listando (Apelsa, 2004).
- II. *Propiedades relacionadas con el adsorbato:* la adsorción de orgánicos es más fuerte al aumentar su peso molecular, mientras el tamaño de la molécula no rebasa la del poro, así como las moléculas no polares, las moléculas no polares, las ramificadas y las que tienen ligados átomos de Cloro, Bromo y Yodo (Apelsa, 2004).

La cantidad de contaminante gaseoso adsorbido por una cantidad determinada de adsorbente depende de las siguientes propiedades:



- a) *La concentración de contaminante en el adsorbato.* Altas concentraciones o presiones parciales del gas en el aire conducen a mayores adsorciones. Aunque no es técnicamente posible alcanzar 100% de eficiencia, se consiguen valores muy altos que permiten que los análisis sean cuantitativos.
- b) *La superficie total del adsorbente.* Los mejores adsorbentes son los gránulos de materiales porosos, cuyas áreas superficiales son grandes, sin restringir el flujo del gas a través del lecho de gránulos. Un adsorbente puede retener hasta 40% de su peso en adsorbato.
- c) *La temperatura.* Cuanto más baja sea la temperatura, mejor será la capacidad de adsorción (Metcalf, 1991).
- d) *Humedad.* Cuanto más baja sea la humedad, mayor será la capacidad de adsorción.
- e) *Presión.* Cuanto mayor ser la presión, mayor será la capacidad de adsorción.
- f) *Otros gases competidores por los sitios de adsorción.* Algunos sistemas utilizan lechos múltiples de varios adsorbentes en serie para recolectar diferentes compuestos en el aire sin ocasionar problemas de contaminación en la muestra.
- g) *Las propiedades del adsorbato (tamaño, polaridad, etc.).* Las moléculas gaseosas grandes son más fácilmente adsorbidas que las pequeñas, excepto los fluorocarbonos. Los compuestos ligeros son difíciles de ser adsorbidos físicamente. La eficacia es mayor cuanto mayor es la afinidad del gas contaminante por el sustrato (Gamboa, 2001).

1.4.5. SISTEMA DE ADSORCIÓN: COLUMNAS DE FLUJO CONTINUO

Las columnas de flujo continuo presentan algunas ventajas respecto a cargas por lotes, ya que la rapidez de sorción depende de la concentración del soluto en la solución a tratar.

En este tipo de columnas, una capa determinada de adsorbente se encuentra en contacto continuo con solución "fresca" del adsorbato; consecuentemente, la concentración de la solución en contacto con el sólido es relativamente constante y alta, lo cual da como resultado una capacidad máxima de adsorción del sólido (Weber, 1972).

Bajo las condiciones de operación mencionadas, el contaminante adsorbido se acumula en la parte superior de la capa fija de adsorbente hasta que la misma cantidad de se encuentra en equilibrio con la concentración de contaminante en el influente. En este momento, dicha parte del adsorbente está cargada a su máxima capacidad lo que indica que está agotada. Por debajo de esta zona, se encuentra la segunda zona donde ocurre la adsorción dinámica, llamada zona de transferencia de masa, y su profundidad depende de varios factores como el contaminante en cuestión, características del adsorbente, entre otros. Una vez formada, la zona de transferencia de masa se mueve hacia abajo a través de la columna hasta que alcanza el fondo y la concentración de contaminante en el efluente comienza a incrementarse. Una vez que ocurre esto, se produce la "ruptura" del contaminante, que puede apreciarse como un incremento en la concentración del efluente, C . La gráfica C/C_0 vs tiempo, o vs volumen del fluido, describe el incremento en la relación de las concentraciones del influente conforme se va moviendo la zona de transferencia a través de la columna; la gráfica descrita se conoce como curva de ruptura y en la mayoría de los procesos de sorción muestra una típica forma de "S", aunque con cierto grado de variación de la pendiente y la posición del punto de ruptura, como se muestra en la figura 11 (Faust, 1999).

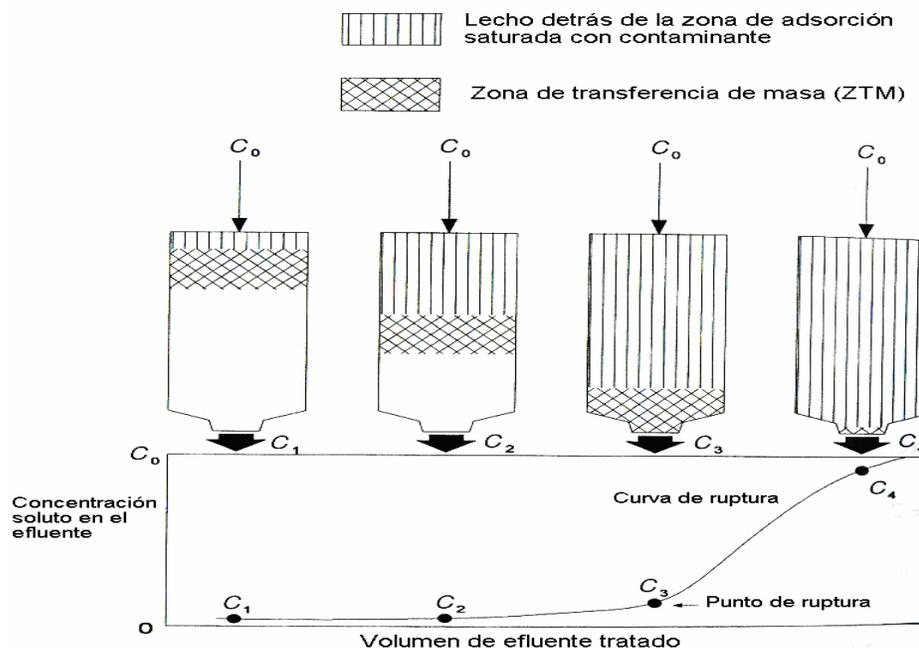


Figura 11. Esquema que muestra el perfil de concentración, transferencia de masa y la curva de ruptura de una columna empacada (Faust, 1999).

1.4.5.1 Curvas de ruptura y saturación.

Los perfiles de concentración (C/C_0) se pueden predecir y utilizar para calcular la curva de concentración frente al tiempo para el flujo que abandona el lecho, esta curva recibe el nombre de curva de ruptura (figura 12), donde C/C_0 es la relación de concentraciones (concentración relativa) correspondiente al flujo (C) y a la alimentación (C_0).

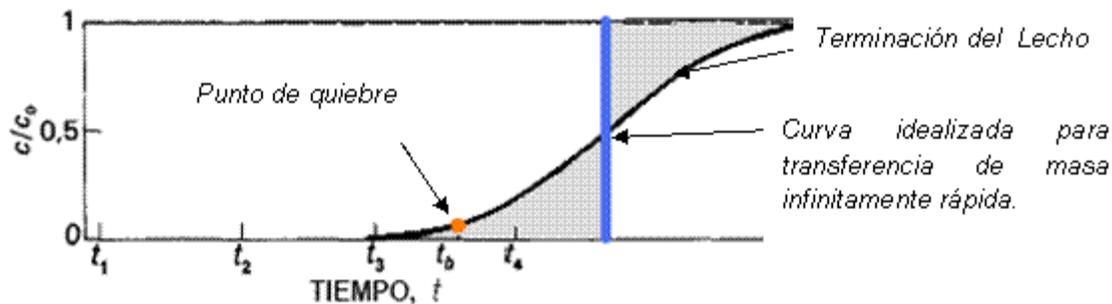


Figura 12. Curva de ruptura para el proceso de adsorción (McCabe, 1991).

Después de pocos minutos de iniciar el proceso de adsorción, el sólido adsorbente comienza a saturarse. Para los tiempos t_1 y t_2 la concentración a la salida es prácticamente cero.

El gradiente de concentración adquiere la forma de "S", tal como se observa en la curva; el cambio de concentración tiene sus límites entre los puntos de ruptura y el punto de saturación (McCabe, 1991).

Después de cierto tiempo, t_3 , la concentración del soluto en el efluente ha aumentado considerablemente hasta un valor apreciable. En tanto t_b se dice que el sistema ha alcanzado el "punto de ruptura". Con frecuencia el punto de ruptura se toma con una concentración relativa de 0.05 o 0.10, puesto que solamente la última porción del fluido tratado posee la concentración más elevada.

Si la concentración continúa más allá del punto de ruptura, la concentración aumentaría rápidamente hasta aproximadamente 0.5 y después se acercaría más lentamente hasta 1.0, tal y como se observa en la Figura 13. Mediante un balance de masa se puede demostrar que el área limitada por la curva y la ordenada para $C/C_0 = 1.0$ es proporcional a la cantidad total de soluto adsorbido si todo el lecho alcanza el equilibrio con la alimentación. El área hasta el tiempo t , del punto de ruptura representa la cantidad real adsorbida. Si la zona de transferencia de masa es estrecha con relación a la longitud del lecho, la curva de ruptura será más brusca, con una pendiente cercana a la unidad en un lapso de tiempo corto, como se

muestra en la figura 13, y se utilizará la mayor parte de la capacidad del sólido hasta el punto de ruptura (McCabe, 1991).

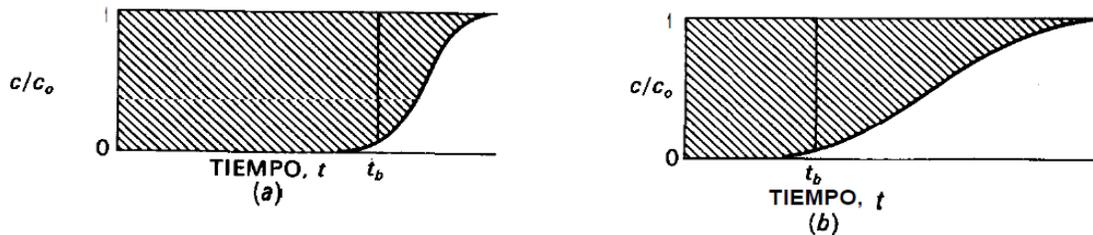


Figura 13. *Curvas de ruptura para: (a) una estrecha, y (b) una amplia zona de transferencia de masa (McCabe, 1991).*

Cuando la zona de transferencia de masa coincide con la altura del lecho, la curva de ruptura está extendida, como en la figura 8 (b), y se utiliza menos de la mitad de la capacidad del lecho. Es deseable una estrecha zona de transferencia de masa para una utilización eficaz del adsorbente y para reducir los costos de energía en la regeneración. En el caso ideal de existir resistencia a la transferencia de masa y dispersión axial, la zona de transferencia de masa sería infinitamente estrecha y la curva de ruptura sería una línea vertical desde 0 hasta 1.0 cuando todo el sólido está saturado (Faust, 1999).

1.4.5.2 Zona de transferencia de Masa (ZTM)

Cuando un contaminante presente en un fluido pasa a través de un lecho de adsorbentes, gran parte del adsorbato se adsorbe inicialmente en la parte de entrada al lecho y el fluido pasa sin que ocurra mayor adsorción. Luego cuando el adsorbente a la entrada este saturado, la adsorción tiene lugar a lo largo del lecho (Universidad de los Andes, 2011).

La adsorción tiene lugar en los poros del adsorbente, y la rapidez de adsorción es proporcional a la rapidez de difusión en los poros.

Los siguientes factores juegan un papel importante en la longitud y la velocidad de movimiento de la zona de transferencia de masa:

- I. El tipo de adsorbente.
- II. El tamaño de partícula del adsorbente (depende de la máxima caída de presión).
- III. La profundidad del lecho adsorbente.
- IV. La velocidad del fluido.
- V. La temperatura de la corriente del fluido y del adsorbente.
- VI. La concentración de los contaminantes a remover.

- VII. La presión del sistema.
- VIII. La eficiencia de remoción requerida.
- IX. Posible descomposición o polimerización de contaminantes en el adsorbente.

Cuando la zona de transferencia de masa ha alcanzado el fondo, se dice que el sistema ha alcanzado el punto de ruptura (Universidad de los Andes, 2011).

1.5. PROCESO DE DESORCIÓN

La desorción es el fenómeno por el que una molécula de gas adsorbida en la superficie de un sólido, como respuesta a un descenso de la presión del medio, se desprende de la superficie y vuelve al seno del fluido. Es por definición el proceso inverso a la adsorción. Si la adsorción implicaba un aumento de la cantidad de gas adsorbido a medida que aumenta la presión del sistema, la desorción se traduce en una disminución del número de moléculas adsorbidas en superficie como consecuencia de la disminución de presión del sistema en equilibrio.

En algunos casos la adsorción es un proceso reversible y las moléculas sufren una desorción en condiciones exactamente iguales a la adsorción previa. Sin embargo, en la mayor parte de las veces, se obtienen diferentes condiciones de equilibrio durante la desorción

Existen tres formas de llevar a cabo el proceso de desorción (Nastaj, 2006):

- a) Mediante el paso de un gas inerte por la columna (Figura 14).
- b) Mediante el suministro de calor.
- c) Mediante la disminución de la presión en el sistema.

Entre los requisitos que debe cumplir el gas inerte, están el de ser fácil de separar del COV y que no se produzca reacción. Uno de los agentes más utilizados es el nitrógeno.



Figura 14. Proceso de desorción mediante el paso de un gas inerte por la columna (Elaboración propia).

En muchos procesos industriales se combinan en una misma instalación las operaciones de adsorción y desorción, con el objetivo de recuperar el adsorbato. Los sistemas constan de dos columnas de adsorción y se opera en cuatro pasos: (1) proceso de Adsorción, (2) Calentamiento indirecto del lecho Adsorbente, (3) Desorción y (4) Enfriamiento. El sistema funciona en ciclos (Figura 15), mientras que en la primera columna se está llevando el proceso de adsorción, la segunda columna se regenera; posteriormente la operación de las columnas es intercambiada. La desorción se lleva a cabo mediante el calentamiento indirecto de la columna y cuando se alcanza la temperatura necesaria se suministra un flujo de gas (nitrógeno) a la columna, posteriormente el gas es condensado en una unidad de condensación (Nastaj, 2006).

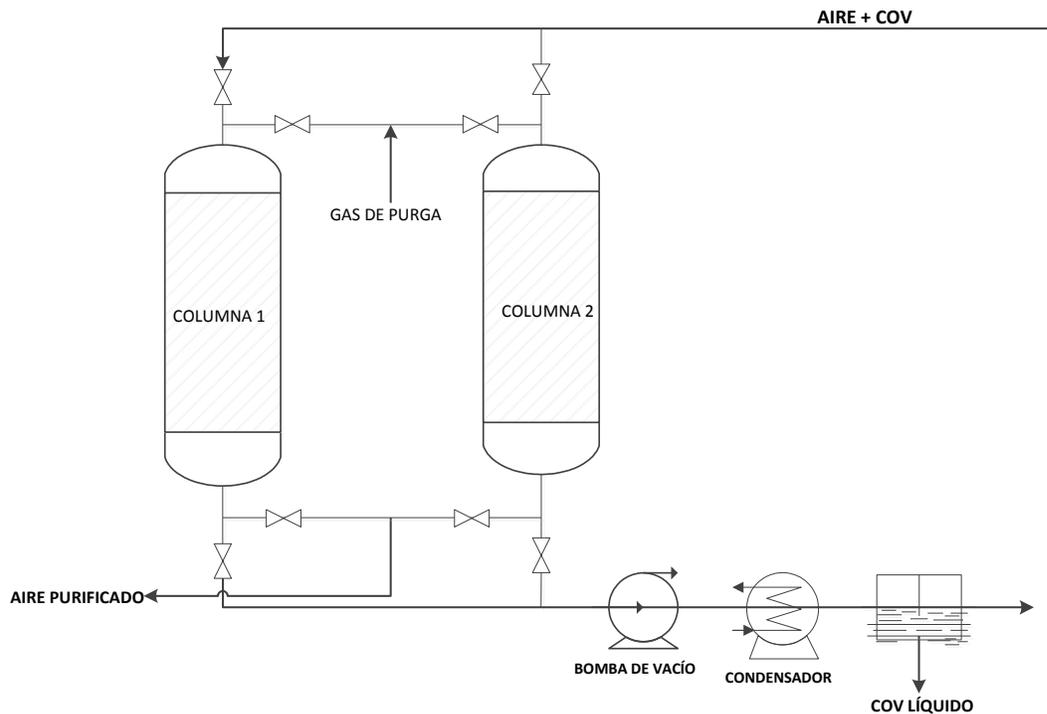


Figura 15. Ciclo de adsorción y desorción mediante dos columnas (Elaboración propia).

1.5.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE DESORCIÓN

La desorción se logra a través de oscilaciones tanto de temperatura como de presión. De acuerdo a la teoría cinética de la materia, las moléculas ganan energía cinética cuando son calentadas y esto permite que una molécula calentada se "desorba". El calor puede ser proporcionado por medio de vapor o nitrógeno calentado. Impartirle al material adsorbido la energía cinética necesaria para escapar



o desorber es parte de la regeneración del adsorbente. Esta regeneración debe llevarse a cabo antes de que todo el adsorbente sea incapaz de retener más, y debe de ser realizada antes de que el adsorbente pueda ser utilizado de nuevo.

La temperatura máxima de desorción debe de ser mayor que el punto de ebullición del COV, pero no debe exceder el punto de fusión del medio adsorbente. La temperatura máxima de desorción es menos limitante para el carbón, el cual puede elevarse a temperaturas mucho más altas (121 a 177 °C) sin fundirse. Cuando la temperatura excede este rango, el carbón frecuentemente cataliza reacciones de oxidación. Para el caso de las zeolitas se usa comúnmente la misma temperatura máxima, pero el límite real depende ya sea de la temperatura de pirólisis, de la temperatura de catálisis de los COV's adsorbidos o del rango de temperatura en el cual la estructura cristalina de la zeolita es estable.

2. METODOLOGÍA

La metodología que se llevó a cabo en el desarrollo del presente proyecto, consistió como primera etapa en la caracterización del medio adsorbente (Carbón activado), posteriormente se llevó el proceso de adsorción seguido del proceso de desorción, y finalmente se realizó un análisis para cuantificar el % de COV adsorbido y recuperado en cada proceso.

La Figura 16, muestra las etapas de la metodología empleada para el desarrollo del presente proyecto.

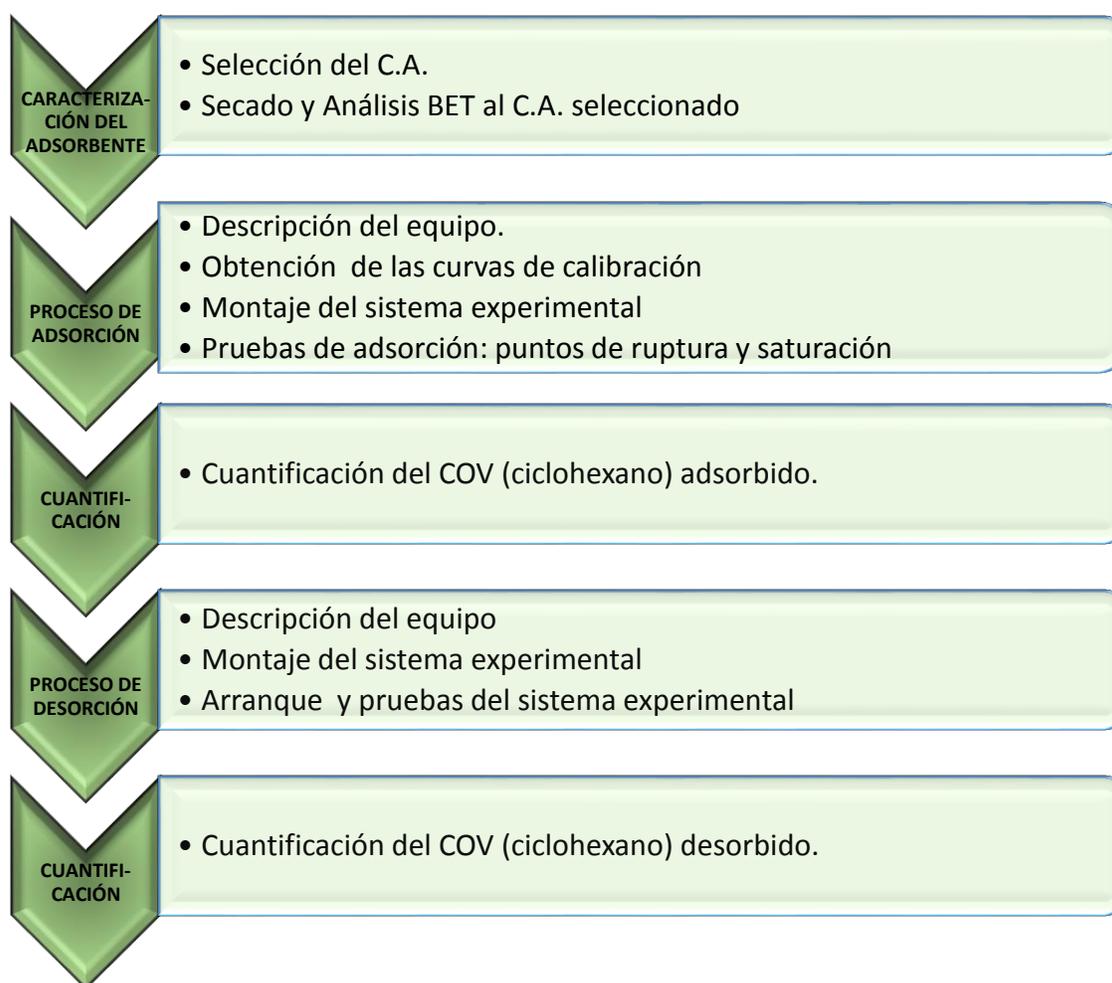


Figura 16. *Etapas realizadas para el desarrollo de la metodología*



2.1. CARACTERIZACIÓN DEL MEDIO ADSORBENTE (C.A.)

El carbón activado que se usó en el desarrollo del presente proyecto fue el "Carboactiv" el cuál es de origen mineral. Antes de realizar las pruebas de adsorción, se le realizó al carbón activado un tratamiento previo y un análisis de caracterización aplicando el método BET para poder realizar una comparación del carbón activado antes de la adsorción y después de la desorción.

2.1.1. SELECCIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

El medio adsorbente usado para este proyecto fue seleccionado con base a estudios realizados en el 2012, en el cual se eligieron tres carbones activados comerciales: Picaff (fabricado a partir de la madera), CG-700 (proveniente de la cáscara de coco) y Carvoactiv (origen mineral); a los cuales se les realizaron pruebas de caracterización con la finalidad de seleccionar el carbón activado óptimo para la adsorción de Compuestos Orgánicos Volátiles (Vázquez, 2012). Los resultados del estudio se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados obtenidos en las pruebas de caracterización a los tres diferentes tipos de C.A. (Vázquez, 2012).

PROPIEDAD	TIPO DE CARBÓN ACTIVADO		
	Picatif	CG-700	Carboactiv
Capacidad máxima de adsorción (nmol/g) Utilizando ciclohexano como adsorbato	-	1.51	2.98
Área superficial (m ² /g)	462	583	659
Volumen de monocapa (cm ³ /g)	106	134	151
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.27	0.32	0.40
Diámetro de poro (nm)	2.34	2.22	2.41

Como resultado del trabajo previo realizado se concluyó que el adsorbente con las mejores características para las pruebas propuestas en el presente proyecto fue el Carboactiv (Clarimex, México), el cual presentó las características citadas en la Tabla 10 (Vázquez, 2012).



Tabla 10. Características del Carboactiv (Vásquez, 2012)

CARBOACTIV		
PROPIEDAD	RESULTADO	OBSERVACIONES
Área superficial	659	m ² /g
Volumen de monocapa	151	cm ³ /g
Volumen de poro	0.40	cm ³ /g
Diámetro de poro	2.41	nm
Grupos funcionales presentes	Ácidos carboxílicos, lactonas, carbonilos, cromeno y pirona. Se observó una química superficial preferentemente ácida.	
Isotérma de adsorción	Tipo I (Lagmuir), por lo que la adsorción se lleva a cabo en los microporos con presiones relativas bajas (> a 0.3)	a 28 °C
Capacidad de adsorción	Máxima 2.98 nmol/g	Utilizando ciclohexano como adsorbato
Impregnación con sustancias básicas y ácidas	se observó una disminución en la eficiencia	

2.1.2. SECADO Y ANÁLISIS BET DEL CARBÓN ACTIVADO

Para tener el carbón activado libre de humedad se realizó un tratamiento previo el cual consistió en un secado a 110 °C manteniendo esta temperatura durante dos horas en la estufa, para posteriormente introducirlo en un desecador y dejarlo enfriar (Poblete, 2013).

Con la finalidad de comparar un posible cambio en la estructura del carbón activado (área superficial, volumen de monocapa promedio, diámetro de poro promedio y volumen de poro promedio), se realizó un análisis BET antes de la adsorción y después de la desorción.

2.2. PROPIEDADES DEL ADSORBATO (CICLOHEXANO)

De igual manera en estudios previos se observó que utilizando ciclohexano (C₆H₁₂) como adsorbato en procesos de adsorción en C.A mineral, se obtiene la mayor capacidad de adsorción comparado con otros COV's utilizados (Vásquez, 2012), y es



por ello que para este proyecto se utilizó ciclohexano como adsorbato, el cual presenta las características enlistadas en la Tabla 11 (Vázquez, 2012):

Tabla 11. Características principales del ciclohexano

CICLOHEXANO		
Fórmula molecular	C ₆ H ₁₂	-
Peso molecular	84.18	g/mol
Estado físico	Líquido	-
Diámetro cinético	0.61	σ (nm)
Punto de ebullición	80.74	°C
Presión de Vapor	102.29 *	torr (28 °C)
Densidad	0.779	g/cm ³
Marca	SIGMA – ALDRICK	
Pureza	99.9	%

*Valor a 28 °C (Reid, 1987)

2.3. PROCESO DE ADSORCIÓN

2.3.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO PARA CUANTIFICAR COV'S

En el desarrollo del presente proyecto fue necesario utilizar un cromatógrafo con la finalidad de cuantificar las concentraciones del COV (ciclohexano) en las curvas de calibración y ruptura, también fue necesario utilizar una columna de adsorción en la cual se llevó a cabo el proceso de adsorción; para facilitar el muestreo del COV fue necesario utilizar una bala de vidrio, así como dos microjeringas, una para fase líquida y una para fase gaseosa.

2.3.1.1 Cromatografía de gases

Se utilizó un cromatógrafo de la marca Agilent Technologies modelo 7890A (Figura 17), para la identificación del ciclohexano se realizó utilizando un detector de ionización de flama (FID).



Figura 17. Cromatógrafo 7890A de Agilent Technologies

Para el análisis de cromatografía se utilizó una columna HP-1, cuya fase estacionaria es de metil-siloxano, la cual es afín con compuestos orgánicos volátiles. La temperatura máxima es de 325/350 °C. El diámetro de una columna afecta a cinco parámetros de suma importancia: eficiencia, retención, presión, velocidad de flujo del gas portador y capacidad. Las medidas de la columna son de 30 m X 320 μ m, la longitud y el diámetro de la columna fueron seleccionados principalmente para aumentar la separación de los picos, mientras que el espesor de la película sirve para obtener una mayor retención en solutos volátiles (Poblete, 2013).

Para establecer las condiciones de operación del cromatógrafo, durante el análisis se consideró inicialmente lo encontrado en la literatura y con base en esto, se fueron modificando las condiciones de los flujos de los gases y temperatura. En la tabla 12, se presentan las condiciones a las cuales se trabajó para este proyecto.

Tabla 12. Condiciones de cromatografía para el análisis de cuantificación

PARÁMETRO	ESPECIFICACIONES
Flujo de Gas acarreador (mL/min)	45
Tipo de detector	FID
Temperatura del horno (°C)	50
Temperatura del Inyector (°C)	230
Temperatura del Detector (°C)	250
Modo de inyección	Split

2.3.1.2 Columna de acero inoxidable

El proceso de adsorción se llevó a cabo en una columna (Figura 18), de acero inoxidable de 30 cm de longitud y 0.5 pulgadas de diámetro.

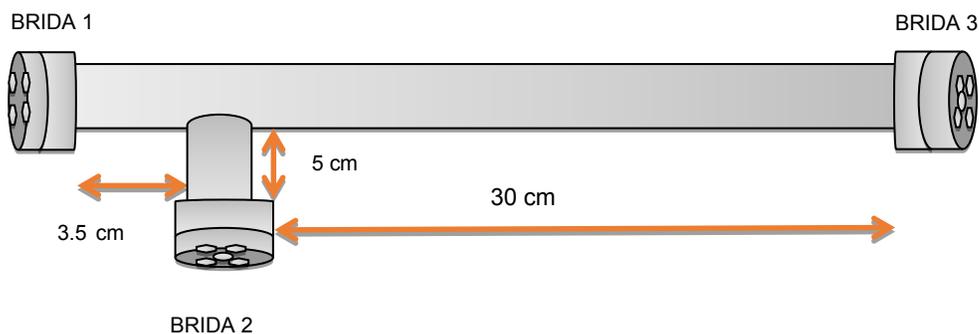


Figura 18. Columna de adsorción (Elaboración propia)

2.3.1.3 Bala de muestreo

Para la elaboración de las curvas de calibración, se utilizó una bala de vidrio de la marca Supelco con capacidad de 1000 mL (Figura 19), ésta bala facilitó el muestreo del COV para un posterior análisis en el cromatógrafo de gases.



Figura 19. Bala de muestreo de la marca Supelco



2.3.2. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA CUANTIFICACIÓN DEL COV

Para la cuantificación del COV (ciclohexano) utilizado en las pruebas de adsorción se requirió realizar curvas de calibración para realizar la cuantificación del compuesto en estudio.

El procedimiento realizado para obtener la curva de calibración fue el siguiente:

- ❖ Pesar la microjeringa vacía (para fase líquida) y se procedió a tomar un volumen de un μL de muestra (ciclohexano), posteriormente se volvió a pesar la microjeringa.
- ❖ Suministrar la muestra de ciclohexano en la bala de muestreo la cual estaba cubierta con una cinta térmica manteniendo la temperatura en estudio requerida. La muestra se dejó reposar durante 15 minutos para lograr una temperatura uniforme en la bala de muestreo y también para lograr la evaporación de la muestra.
- ❖ Una vez constante la temperatura, se extrajeron 100 μL (con la microjeringa para fase vapor) de la bala de muestreo y se inyectaron al cromatógrafo de gases, de esta manera se obtuvo el área del pico, que fue relacionada con la concentración ya conocida del compuesto.
- ❖ Este proceso se repitió hasta que los datos obtenidos fueron reproducibles.
- ❖ Se repitieron los pasos anteriores para volúmenes de fase líquida de muestra de 3, 5, 7, 10, 13, 15, 17, y 20 μL
- ❖ Las temperaturas a las cuales se realizó la curva de calibración fueron a 35, 45 y 60°C.

2.3.2.1 *Cálculo de la concentración del ciclohexano para la elaboración de la curva de calibración*

La curva de calibración fue realizada mediante la relación entre el área del pico del cromatograma y la concentración de ciclohexano que se inyectaba al cromatógrafo. Para lo anterior se consideró que el gas generado es ideal, para lo cual se considero la Ec. (1) debido a que el COV (ciclohexano) fue volatilizado a una presión de 585 mmHg y a las temperaturas: 35, 45 y 60 °C.

$$PV = nRT \quad \text{Ec. (1)}$$

La ecuación de los gases ideales presenta una limitante debido a que ésta es útil a presiones bajas y para mezclas debe haber una interacción mínima entre las moléculas. Dadas las acotaciones, la ecuación de gas ideal se ajusta a las condiciones a las que se trabajó en el presente estudio, ya que en las mezclas



generadas (COV–Aire) no existen fuerzas intermoleculares relevantes a las condiciones mencionadas, debido a que se llevaron a cabo a la presión atmosférica (Poblete, 2013).

Para conocer la concentración se requirió el cálculo del número de moles del COV Ec. (2), el cual se determinó pesando un volumen determinado de COV líquido que posteriormente se volatilizó.

$$n_1 = \frac{g_{COV}}{PM} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde:

n_1 = número de moles del COV

g = peso de COV a un volumen determinado

PM = peso molecular del ciclohexano

Con el número de moles del COV, se determinó el número de moles de aire presente en el recipiente que contiene la muestra (bala de muestreo). Para esto se resolvió la ecuación de gas ideal calculando el número de moles a partir de la Ec (1). Como n es el número total de moles contenido en la mezcla, se puede decir que n es la suma del número de moles de aire más el número de moles del COV. Lo anterior se representa en la Ec (3):

$$n_1 + n_2 = \frac{PV}{RT} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde:

n_1 = es el número de moles del COV

n_2 = representa el número de moles de aire presentes

Por lo que:

$$n_2 = \frac{PV}{RT} - n_1 \quad \text{Ec. (4)}$$

Esta serie de ecuaciones sirvió para conocer la concentración del COV en un punto de la curva de calibración generalizada. El cálculo descrito se realizó para cada uno de los volúmenes que conformaron cada uno de los puntos de las gráficas.

2.3.3. MONTAJE DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

El sistema experimental que se utilizó para este proyecto fue dividido en 5 secciones: (a) Sección de volatilización del COV, (b) Dilución del COV, (c) Muestreo de alimentación, (d) Columna de adsorción, y (e) Muestreo de salida; como se muestra en la figura 20.

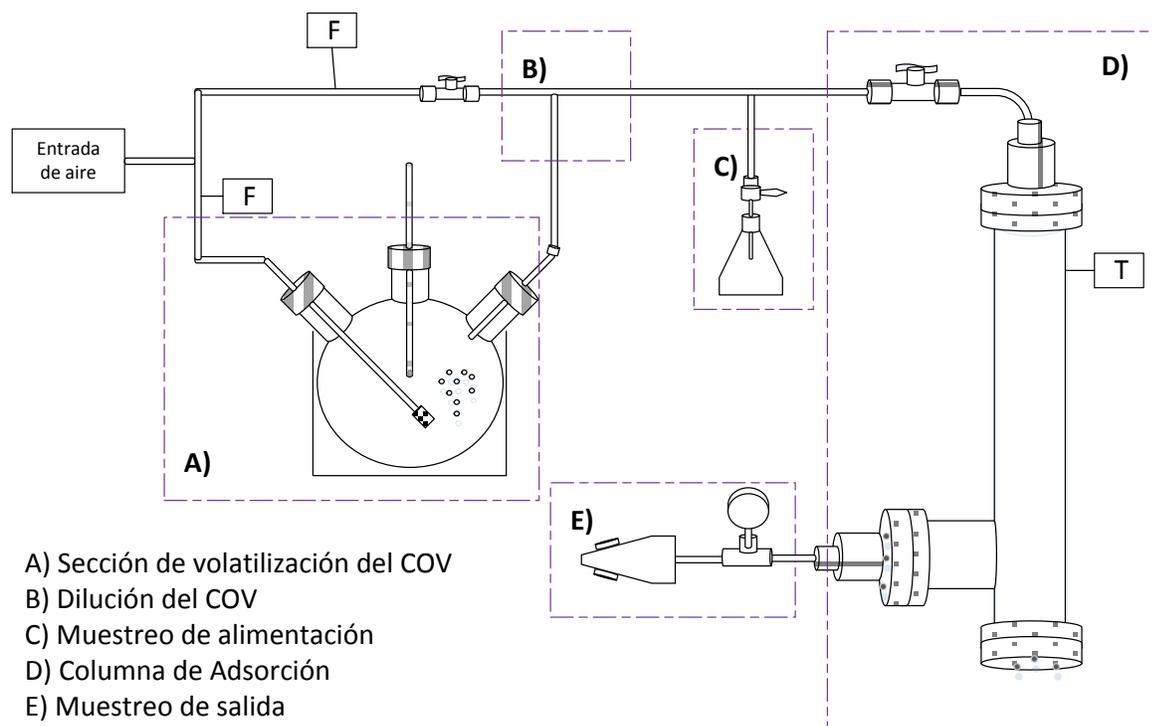


Figura 20. Sistema experimental propuesto para el proceso de Adsorción (Elaboración propia)

En la sección de volatilización (a), se almaceno el COV en estado líquido dentro de un matraz de bola de tres bocas de 500 mL, el cual se encontraba sumergido en un baño de agua el cual fue calentado utilizando una parrilla de calentamiento con controlador de temperatura. En una de las bocas del matraz fue introducida una manguera para suministrar un flujo de aire en forma de burbujas con la ayuda de un difusor colocado en la punta de la manguera, que a su vez fue regulado utilizando un flujómetro colocado entre el matraz y la alimentación del aire. El nivel del líquido en el matraz se mantuvo a 90% de la capacidad, con la finalidad de proporcionarle, a las burbujas, un tiempo de residencia suficiente para que se saturaran con el COV. En otra de las bocas del matraz fue colocado un termómetro para tener un control de la temperatura en el matraz.

La tercera boca del matraz se instaló la salida del vapor de COV, dicha línea era conducida a la sección de dilución (b), con un flujo de aire controlado por un regulador de flujo electrónico. Las dos corrientes (Aire-COV) fueron conducidas a un matraz cerrado (sección c), dicho matraz se encontraba cerrado con una septa para evitar fugas. De este matraz se tomaron muestras (con ayuda de la microjeringa para fase vapor), para conocer la alimentación que posteriormente sería enviada a la columna de adsorción; cabe destacar, que dicha columna se encontraba cerrada hasta ese momento.

Una vez conocida la concentración de alimentación, se procedió a hacer pasar la corriente de COV-aire a través de la parte superior de la columna (sección d). Dentro de la columna se colocaron 10 g de carbón activado (previamente tratado), el carbón activado fue soportado sobre una cama de 7 cm de altura (se colocó fibra de vidrio debido a que esta no es capaz de adsorber los vapores del COV utilizado).

En la salida de la columna se encontraba una bala de muestreo (sección e), a la bala se le colocó una septa, la cual permitió tomar muestras y evitar fugas de la mezcla hacia el exterior.

Las líneas del sistema experimental, en su mayoría, fueron de acero inoxidable de $\frac{1}{4}$ de pulgada, cédula 40, para las demás partes se utilizaron mangueras de teflón de $\frac{1}{8}$ de pulgada. Los materiales utilizados en el sistema fueron resistentes a la corrosión producida por el COV. Todo el sistema de tubería y manguera fue cubierto con una cinta térmica que estaba conectada a un regulador electrónico de temperatura, esto permitió la temperatura deseada y también hizo que hubiera la menor pérdida de calor posible en el sistema. En la figura 21 se muestra una fotografía del sistema experimental.



Figura 21. Sistema de Adsorción



2.3.3.1 Determinación de la concentración de alimentación

Para el cálculo de la concentración de alimentación del compuesto orgánico volatilizado se consideró que la mezcla (COV-aire) correspondía a una solución ideal, debido a que se trabajó con concentraciones bajas y a condiciones de presión y temperatura no muy severas. Con base a estas condiciones se utilizó la ecuación de la ley de Dalton, la cual establece que la relación de la presión de vapor del compuesto, es directamente proporcional a la presión atmosférica y a la fracción del compuesto evaporado (Ecuación 5).

$$P_V = P y_1 \quad \text{Ec. (5)}$$

Para conocer la fracción molar del COV evaporado en el matraz, de la ecuación 5, se obtiene de la ecuación 6.

$$y_1 = \frac{P_V(T)}{P} \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde:

P_V = es la presión de vapor del COV que se encuentra en función de la temperatura.

P = es la presión a la cual se trabajó el sistema.

Una vez conocida la fracción de COV evaporado fue necesario calcular el número de moles de aire alimentado al matraz para volatilizar el compuesto orgánico, este cálculo fue realizado con la ecuación del gas ideal Ec. (7):

$$N_{\text{mat}} = \frac{PV}{RT} \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde:

N_{mat} = es el número de moles de aire que entra al matraz (mol).

P = presión atmosférica (mmHg).

V = es el volumen de aire que entra al matraz en un tiempo determinado (flujo de aire en Litros).



R = es la constante universal de los gases (L mmHg / mol K).

T = temperatura en el sistema (K).

Fue importante conocer el número de moles de aire que se utilizaron para diluir la concentración del COV suministrado. Por lo que se utilizó la ecuación del gas ideal, donde el volumen de aire empleado, es el flujo que entra al sistema en la sección de dilución y se calcula por medio de la ecuación 8.

$$N_{dil} = \frac{PV}{RT} \quad \text{Ec. (8)}$$

De igual manera, se requirió el número de moles del compuesto orgánico en fase vapor. El número de moles del COV se puede conocer a partir de la ecuación (9) (Jiménez, 2006).

$$N_{COV} = \frac{Y_1}{(1 - Y_1)} * N_{mat} \quad \text{Ec. (9)}$$

En donde:

Y_1 = es la fracción molar de COV calculada.

N_{mat} = es el número de moles de aire que entró al matraz.

El objetivo fue encontrar el número de moles totales que pasan por el sistema, el cual es la suma de los moles calculados previamente y se realizó como se muestra en la ecuación (10).

$$N_{tot} = N_{dil} + N_{mat} + N_{COV} \quad \text{Ec. (10)}$$

Una vez obtenido el número de moles totales y para conocer la fracción del compuesto orgánico contenido en el matraz, se utilizó la ecuación (11).

$$x_{COV} = \frac{N_{COV}}{N_{tot}} \quad \text{Ec. (11)}$$

Con la fracción del compuesto orgánico volátil en el sistema, fue posible la determinación de la concentración en ppm del compuesto que se alimentó a la columna de adsorción, utilizando la ecuación (12) (Jiménez, 2006).

$$ppm_{COV} = x_{COV}(1 \times 10^6 \text{ ppm}) \quad \text{Ec. (12)}$$



2.3.3.2 *Arranque y pruebas en el sistema de adsorción*

Antes de iniciar el proceso, se colocaron 10 g de Carbón activado previamente tratado y libre de humedad.

En el matraz de volatilización del compuesto orgánico volátil se colocaron aproximadamente 400 mL de ciclohexano, dicho matraz fue sumergido a un baño de agua. El baño fue calentado de tal manera que el matraz que contenía el COV alcanzara la temperatura deseada a la cual se iba a trabajar. La válvula situada antes de la columna de adsorción permaneció cerrada para impedir el paso del flujo. De manera paralela se inició el calentamiento de la tubería, así como de la columna de adsorción; cabe mencionar que esta temperatura fue 10 °C mayor a la temperatura del matraz de volatilización con la finalidad de evitar posibles condensaciones de los vapores a lo largo del sistema. Se considero un tiempo aproximado de 30 minutos para que las condiciones de temperatura en el sistema fueran uniformes en las diferentes secciones.

Posteriormente, se procedió a abrir la válvula de la sección de muestreo de alimentación, también se abrió la línea de aire y se reguló el flujo en los medidores.

Después de regular el flujo de aire (burbujeo y dilución), el sistema se dejó 15 minutos para lograr que se estabilizara. Posteriormente se tomó una muestra de 100 μ L de la sección de muestreo de alimentación para conocer la concentración de alimentación del COV (ciclohexano) en el sistema.

2.3.3.3 *Obtención de las curvas de ruptura y saturación*

Una vez conocida la concentración de alimentación, se cerraba la válvula que mandaba el flujo al matraz de alimentación y se abrió la válvula que se encontraba antes de la columna de adsorción. Con ésta operación se inició el proceso de adsorción por lo que fue necesario iniciar el conteo del tiempo con un cronómetro. Se tomaron muestras a la salida de la columna cada determinado tiempo para ser inyectadas al cromatógrafo y así conocer la concentración del COV que no era adsorbido por el carbón activado.

El proceso de adsorción se dio por terminado cuando la concentración a la salida de la columna es igual a la concentración de alimentación.

Con la finalidad de conocer la forma en que la temperatura afecta el proceso de adsorción, se decidió trabajar a tres diferentes temperaturas: 35, 45 y 60°C. En los tres casos, se mantuvo constante el flujo de aire de dilución y el flujo de burbujeo en el matraz de volatilización.

2.4. PROCESO DE DESORCIÓN

2.4.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO PARA CUANTIFICAR COV'S

Al igual que en el proceso de adsorción, fue necesario utilizar un cromatógrafo de gases para la cuantificación de las concentraciones de COV (ciclohexano) en el proceso de desorción.

Debido a que el proceso de desorción se ve favorecido a temperaturas altas, fue necesario utilizar una mufla con la finalidad de mantener constante la temperatura a lo largo de la columna. Se utilizó una mufla tubular de la marca "Thermo Scientific" (Figura 22), con rango de temperatura de 50°C a 1000 °C.



Figura 22. Mufla tubular usada de la marca Thermo Scientific

2.4.2. MONTAJE DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

El sistema experimental propuesto para la recuperación del COV (ciclohexano) adsorbido en el carbón activado, fue dividido en tres secciones: (a) Gas acarreador, (b) Columna de desorción, y (c) Unidad de condensación.

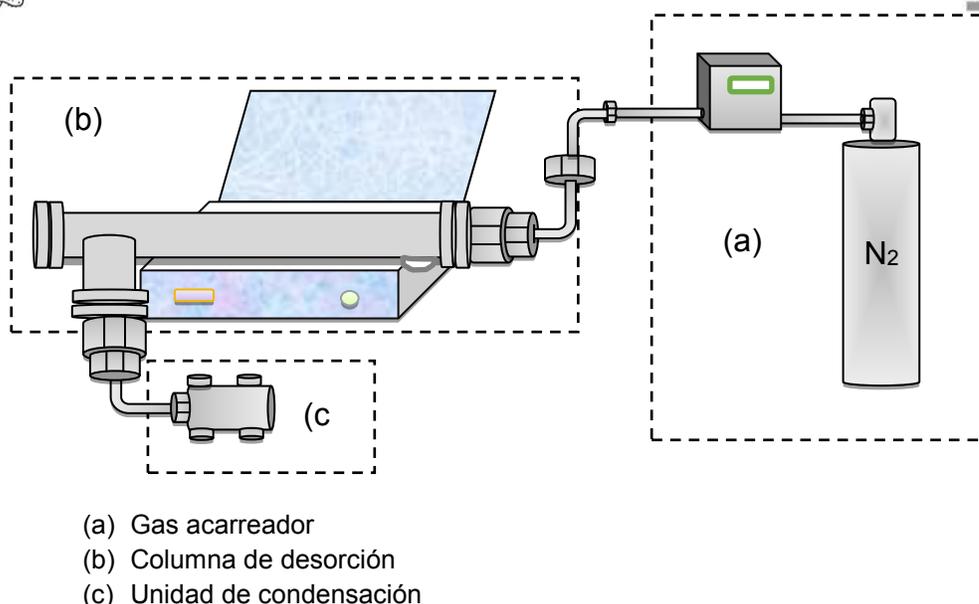


Figura 23. Sistema experimental propuesto para la recuperación del COV (Elaboración propia)

La sección del Gas acarreador (a), consiste de un tanque de Nitrógeno, en cuál fue elegido ya que es un gas ideal y no tiene interacción con las moléculas del COV (Nastaj, 2006). El flujo de Nitrógeno es regulado mediante un regulador de flujo electrónico. En la sección (b), se encuentra la columna que contiene el carbón activado adsorbido con ciclohexano, cabe mencionar, que la columna es la misma utilizada para el proceso de adsorción. Finalmente, se encuentra la sección (c) que constó de una bala de condensación para recuperar el ciclohexano desorbido, a su vez, la bala tenía una septa, la cual permitió tomar muestras que fueron inyectadas al cromatógrafo.

2.4.3. ARRANQUE Y PRUEBAS DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

Como ya se mencionó, la columna utilizada fue la misma que la del proceso de adsorción, por lo que, con la finalidad de cuantificar la cantidad adsorbida y desorbida, una vez terminada la adsorción se abrió la columna y se pesó rápidamente el carbón activado.

Una vez pesado el carbón activado, la columna fue colocada en la mufla tubular y se procedió a regular el flujo de nitrógeno, se consideraron 2 minutos para la estabilización del sistema y se tomó una muestra para saber si había presencia de ciclohexano en la bala de condensación. Inmediatamente se programaba la mufla a la temperatura deseada y se tomaban una muestra cada 15 minutos de operación.

El proceso se dio por terminado cuando al muestrear la corriente de salida, el cromatógrafo ya no detectaba la presencia de ciclohexano.

2.5. CUANTIFICACIÓN DEL COV ADSORBIDO Y DESORBIDO

Para conocer la cantidad que fue adsorbida de COV (ciclohexano) en el carbón activado y la cantidad recuperada de COV (desorbida), se realizaron dos tipos de cuantificaciones: por balance de materia y por diferencia de pesos.

2.5.1. CUANTIFICACIÓN DEL COV POR BALANCE DE MATERIA

Se aplicó un balance de materia en el proceso de adsorción y uno en el proceso de desorción, cada uno de los balances se realizó a las tres diferentes temperaturas a las cuales se trabajó (35, 45 y 60°C).

2.5.1.1 Balance de materia en el Proceso de Adsorción

La figura 24, muestra la forma en que el aire + el COV (en fase vapor), entran a la columna a un determinado flujo. Inicialmente todo el COV es adsorbido en el carbón activado y a la salida de la columna solo se tiene aire libre de COV. A un determinado tiempo el COV empieza a salir de la columna en cantidades pequeñas en relación a la alimentación (punto de ruptura), y con forme transcurre el tiempo la concentración de COV a la salida, iguala la concentración de COV que entra por la columna (punto de saturación).

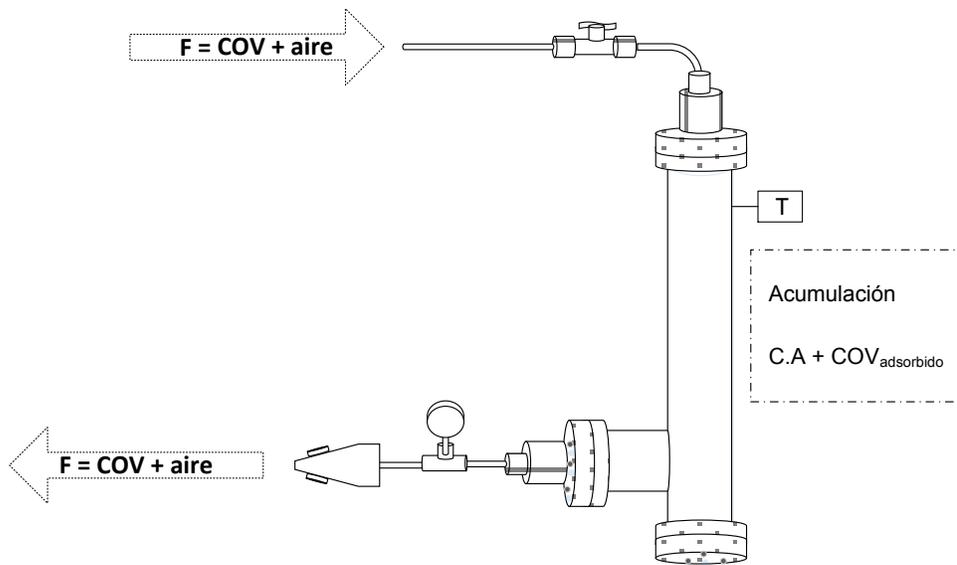


Figura 24. Balance de materia en la columna de adsorción (Elaboración propia).



La ecuación general del balance de materia para el proceso de adsorción se muestra a continuación (Ec. 13):

$$F_{\text{entrada}} (X_{\text{COV}} + X_{\text{Aire}}) = F_{\text{salida}} (X_{\text{COV no adsorbido}} + X_{\text{Aire}}) + X_{\text{COV adsorbido}} \quad \text{Ec. (13)}$$

Por lo que para conocer la cantidad adsorbida, se utilizó la ecuación (14).

$$X_{\text{COV adsorbido}} = F_{\text{entrada}} (X_{\text{COV}} + X_{\text{Aire}}) - F_{\text{salida}} (X_{\text{COV no adsorbido}} + X_{\text{Aire}}) \quad \text{Ec. (14)}$$

Donde:

$X_{\text{COV adsorbido}}$ = concentración de COV adsorbida en el carbón activado.

Como ya se mencionó anteriormente, al inicio del proceso y hasta el momento en que se tiene el punto de ruptura, la concentración de COV alimentada a la columna es igual a la cantidad adsorbida en el carbón activado. Por lo que se tiene la Ecuación (15).

$$X_{\text{COV adsorbido}} = X_{\text{COV alimentado a la columna}} \quad \text{Ec. (15)}$$

2.5.1.2 Balance de materia en el Proceso de Desorción

En la figura 25 se muestra como se lleva a cabo el proceso de Desorción, la columna es calentada mediante una mufla a una determinada temperatura, posteriormente se hace pasar nitrógeno a través a un flujo constante. El aumento de temperatura la columna provoca el desprendimiento de las moléculas adsorbidas en el C.A. y el flujo de nitrógeno arrastra el COV desorbido fuera de la columna.

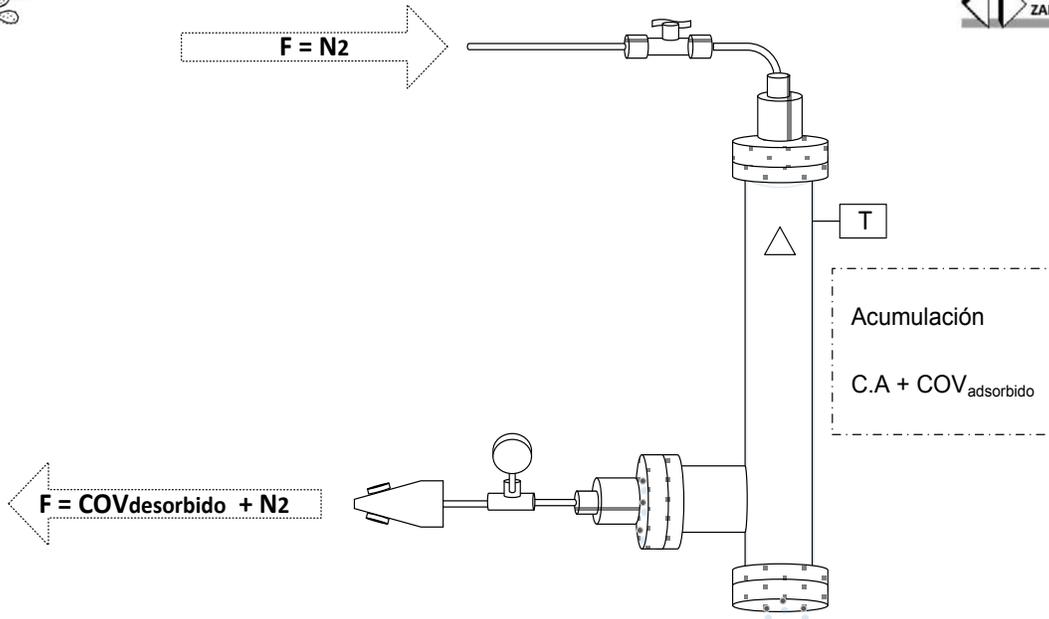


Figura 25. Balance de materia en la columna de desorción (Elaboración propia).

A continuación (Ec 16), se muestra la ecuación general de balance de materia para el proceso de desorción:

$$F_{\text{Nitrógeno}} + X_{\text{COV adsorbido}} = F_{\text{salida}} (X_{\text{COV desorbido}} + X_{\text{Nitrógeno}}) \quad \text{Ec. (16)}$$

Se utilizó Nitrógeno en el proceso de desorción porque es un gas ideal y no reacciona con el ciclohexano, por lo que en el balance se considera como un inerte.

2.5.2. CUANTIFICACIÓN DEL COV POR DIFERENCIA DE PESOS

Con la finalidad de poder comparar los resultados obtenidos en el balance de materia, se realizó la cuantificación del COV adsorbido y desorbido por diferencia de pesos (Hongning, 2013). Para realizar esta cuantificación, se pesó el carbón activado antes de meterlo en la columna, una vez terminado el proceso de adsorción y finalmente al terminar el proceso de desorción.



2.5.2.1 *Cuantificación del COV por diferencia de pesos en el Proceso de Adsorción*

Para cuantificar el COV adsorbido en el proceso, fue necesario pesar el carbón activado antes de iniciar y después de terminar el proceso de adsorción.

La ecuación (17) fue utilizada para calcular la cantidad de COV adsorbido en el carbón activado.

$$M_{\text{cov adsorbido}} = m_2 - m_1 \quad \text{Ec. (17)}$$

Donde:

m_2 = masa del carbón después de la adsorción

m_1 = masa del carbón antes de la adsorción

Para conocer el porcentaje adsorbido de COV con respecto a la cantidad de carbón activado, se utilizó la ecuación (18) (Hongning, 2013):

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100 \quad \text{Ec. (18)}$$

Donde:

m_2 = masa del carbón activado después de la adsorción

m_1 = masa del carbón activado antes de la adsorción

A = % adsorbido de COV

2.5.2.2 *Cuantificación del COV por diferencia de pesos en el Proceso de Desorción*

Una vez terminado el proceso de adsorción, se pesaba el C.A. y se pesaba nuevamente al finalizar el proceso de desorción.

Para el cálculo de la cantidad recuperada (o desorbida) de ciclohexano, se utilizó la ecuación (19).



$$M_{\text{cov recuperado}} = m_3 - m_4$$

Ec. (19)

Donde:

m_3 = masa del carbón activado antes de la desorción

m_4 = masa del carbón activado después de la desorción

Para conocer el porcentaje desorbido de COV con respecto a la cantidad adsorbida, se utilizó la ecuación (20) (Hongning, 2013):

$$B = \frac{m_3 - m_4}{m_2 - m_1} * 100 \quad \text{Ec. (20)}$$

Donde:

m_2 = masa del carbón después de la adsorción

m_1 = masa del carbón antes de la adsorción

m_3 = masa del carbón activado antes de la desorción

m_4 = masa del carbón activado después de la desorción

B = % desorbido de COV con respecto a lo adsorbido en el carbón activado.



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

El Carbón Activado utilizado fue secado por dos horas a 110° con la finalidad de eliminar la humedad. Posteriormente, se le realizó un análisis BET para comparar un posible cambio en la estructura de este después de finalizar el proceso de desorción.

La tabla (13), muestra los resultados obtenidos del análisis BET realizado al C.A antes de las pruebas de adsorción y desorción.

Tabla 13. *Resultados obtenidos del análisis BET para el C.A (Carboactiv).*

PARÁMETRO	RESULTADO	UNIDADES
Área superficial	778.33	m ² /g
Volumen de poro	0.46	cm ³ /g
Diámetro de poro	17.73	Å

3.2. PROCESO DE ADSORCIÓN

3.2.1 CURVA DE CALIBRACIÓN

El objetivo de generar las curvas de calibración fue encontrar la relación entre el área del pico del cromatograma y la concentración de ciclohexano alimentada a la columna. Para lo cual se inyectaron volúmenes de mezcla (aire-ciclohexano) con concentraciones conocidas al cromatógrafo.

Las curvas de calibración se elaboraron a partir de muestras líquidas de ciclohexano, utilizando diferentes volúmenes: 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0, 13.0, 15.0, 17.0 y 20.0 µL. Las curvas se obtuvieron para tres diferentes temperaturas: 35°C, 45°C y 60°C.

En la figura 26 se muestran las curvas de calibración obtenidas para cada una de las temperaturas de trabajo. Se observa que la relación de la concentración es directamente proporcional con el área del pico integrado del cromatograma obteniendo valores de regresión lineal aceptables, los cuales son mostrados en la tabla 14.

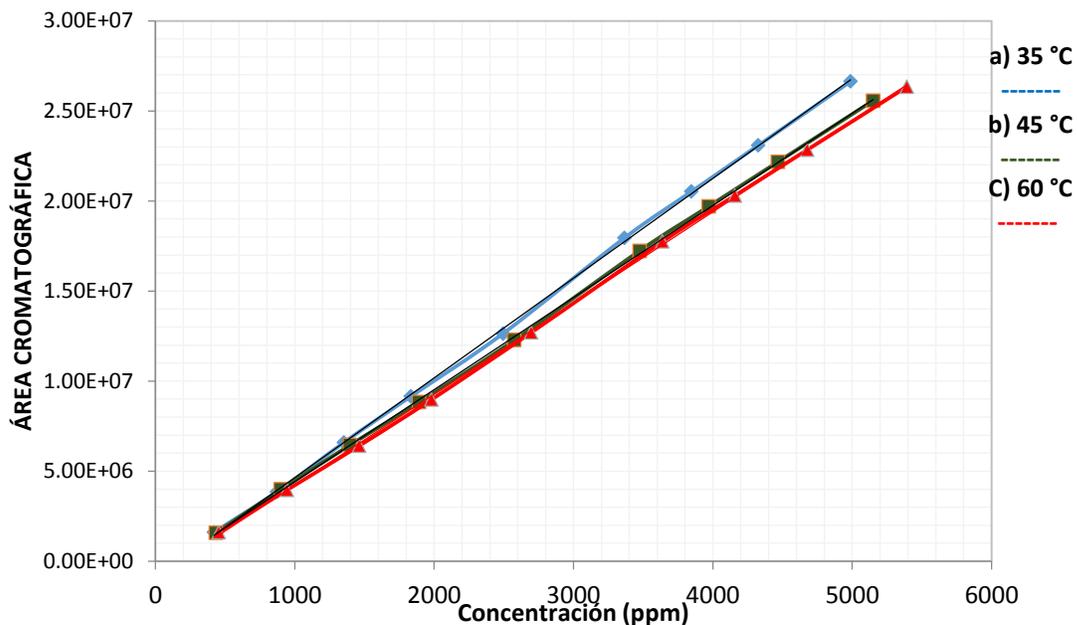


Figura 26. Curvas de calibración obtenidas a las tres temperaturas de trabajo.

Tabla 14. Ecuación de regresión para cada una de las curvas de calibración obtenidas

TEMPERATURA DE TRABAJO	ECUACIÓN DE REGRESIÓN	COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN (R ²)
35 °C	$y = 5536.1x - 893520$	0.9997
45 °C	$y = 5112.6x - 693600$	0.9998
60 °C	$y = 5060.3x - 851226$	0.9998



La determinación de la concentración de alimentación, se encuentra en función de la temperatura. El flujo de aire que ayudó a volatilizar el compuesto líquido contenido en el matraz y el flujo de aire de dilución se mantuvieron constantes para minimizar las variables del sistema.

La tabla 15, muestra las concentraciones de alimentación (aire–ciclohexano) que se usaron para cada una de las temperaturas a las cuales se trabajó. Se observa que al aumentar la temperatura aumenta la fracción de COV que se alimenta a la columna; por el contrario, al aumentar la temperatura disminuye la fracción de dilución de aire.

Tabla 15. *Determinación de la concentración de alimentación a las tres diferentes temperaturas de operación.*

T (°C)	N _{dil}	N _{cov}	N _{mat}	N _{TOT}	X _{cov}	X _{mat}	X _{dil}
35	0.051	0.001	0.004	0.056	0.019	0.077	0.904
45	0.049	0.003	0.007	0.059	0.050	0.119	0.831
60	0.040	0.008	0.007	0.056	0.143	0.136	0.721

3.2.2 CURVAS DE RUPTURA Y SATURACIÓN

El proceso de adsorción se llevo a cabo a tres diferentes temperaturas: 35°C, 45°C y 60°C, con la finalidad de saber cómo se ve afectado el punto de ruptura y saturación con el aumento de temperatura; además de poder determinar si existe una disminución en la eficiencia del proceso.

Las curvas de ruptura y saturación obtenidas en el proceso de adsorción, se muestran en la figura 27.

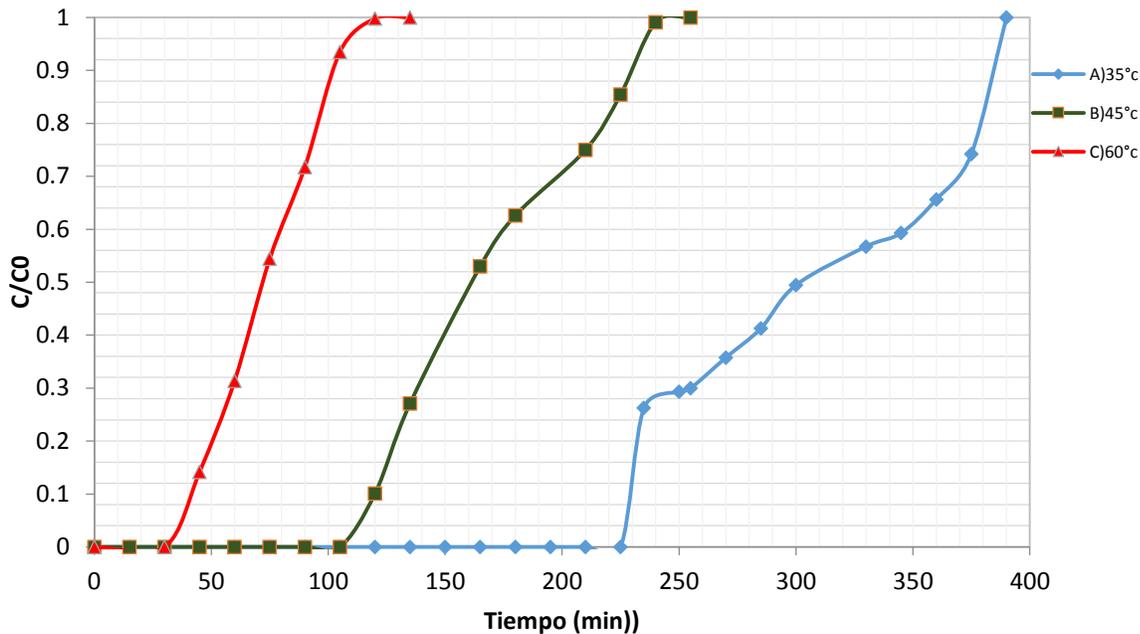


Figura 27. Curvas de ruptura del carbón activado a 35, 45 y 60 °C

Como se observa en las figuras anteriores, el punto de ruptura y saturación se ve afectado por la temperatura del sistema. Al aumentar la temperatura, aumenta la concentración de alimentación de COV en la columna y por lo tanto, el carbón activado se satura en menor tiempo.

La tabla 16 muestra de forma más clara, la influencia de la temperatura en los puntos de ruptura y saturación del carbón activado:

Tabla 16. *Tiempos de punto de ruptura y saturación del CA*

T (°C)	Tiempo de punto de ruptura (min)	Tiempo de punto de ruptura (h)	Tiempo de punto de saturación (min)	Tiempo de punto de saturación (h)	Conc. Alim (ppm)
35	225	3.75	390	6.5	1095.07
45	105	1.75	225	3.75	3007.90
60	30	0.5	135	2.25	8101.40

Como se muestra en la Tabla 16, cuando el proceso de adsorción se llevó a cabo a la temperatura de 35 °C, la concentración alimentada a la columna fue de aproximadamente 1095 ppm y el tiempo de ruptura del carbón activado fue de 3.75 h, cuando se trabajo a 45 °C, el tiempo de ruptura del carbón activado fue de 1.75 h ya que la concentración de alimentación fue de aproximadamente 3007 ppm. El

trabajar a temperaturas altas ocasiona un gran aumento en la concentración de alimentación y por lo tanto, un tiempo de ruptura menor, como se observa en la tabla 10, que al trabajar a 60 °C el tiempo de punto de ruptura es de 0.5 h.

3.3. PROCESO DE DESORCIÓN

Uno de los objetivos particulares para este proyecto fue el realizar pruebas de desorción de ciclohexano en el sistema, por lo que inicialmente se propuso trabajar a una temperatura de 200 °C y 1.5 LPM de Nitrógeno, al realizar la primera prueba, se observó que la desorción se llevaba a cabo muy rápida y no era posible cuantificar el ciclohexano desorbido, por lo que se modificaron las temperaturas de operación a 100°C y 1LPM de Nitrógeno, con dichas condiciones se facilitó la cuantificación de ciclohexano desorbido, por lo tanto, se establecieron estas últimas como condiciones de operación del sistema.

3.4.1 CURVAS DE DESORCIÓN

El proceso de desorción fue la etapa siguiente a la adsorción, se obtuvieron tres curvas de desorción, estas curvas se obtuvieron a partir del carbón activado utilizado en el proceso de adsorción. La figura 28 muestra la tendencia de la desorción para el carbón activado adsorbido a 35 °C (utilizado 200 °C como condición) y la figura 29 muestra las tendencias para las temperaturas de 45 y 60 °C utilizando las condiciones de 100 °C durante la desorción.

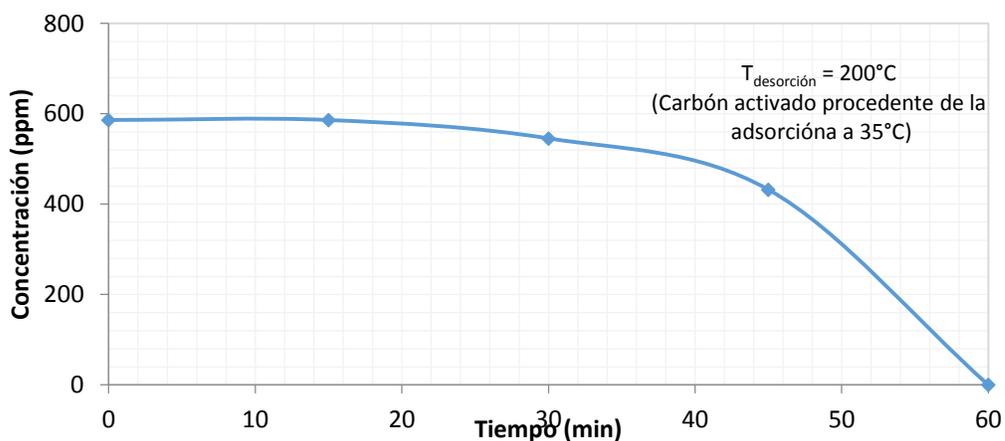


Figura 28. Curva de desorción del ciclohexano, utilizando carbón activado procedente de la adsorción a 35°C

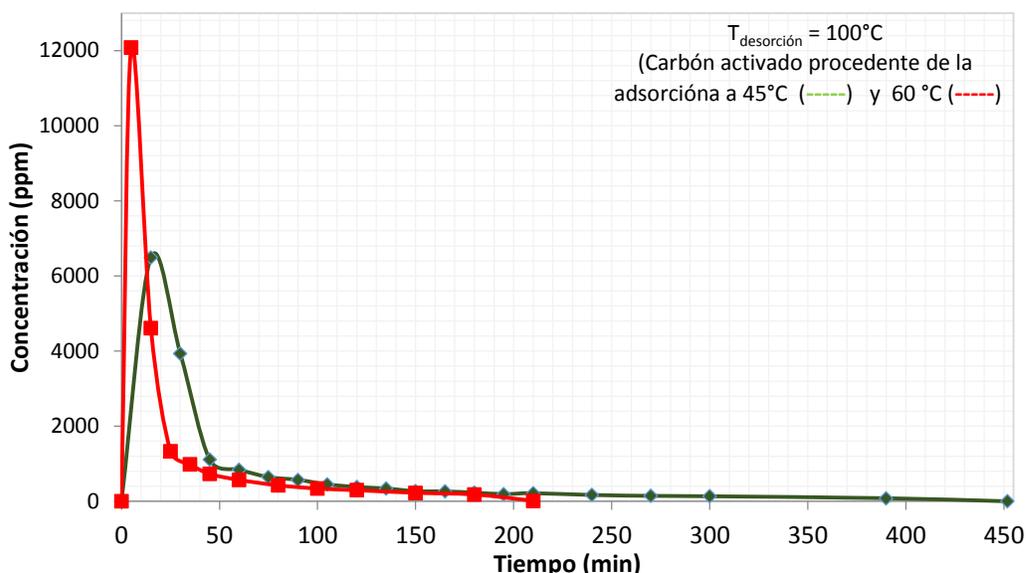


Figura 29. Curvas de desorción del ciclohexano, utilizando carbón activado procedente de la adsorción a 45°C y 60 °C

La cantidad de ciclohexano desorbido proveniente de la adsorción a 35 °C no se logró cuantificar correctamente, debido a que las condiciones de operación aún no se establecían para una desorción eficiente.

En la figura 29 se observa que durante los primeros 50 minutos se recupera la mayor cantidad de ciclohexano que se encontraba adsorbido, posteriormente se recuperan las moléculas que se encontraban mejor adheridas a la superficie del carbón activado. La desorción utilizando el carbón activado procedente de la adsorción a 45 °C se llevó a cabo en 7.5 horas, mientras que con el carbón procedente de la adsorción a 60 °C se realizó en 3.5 horas.

3.4. CUANTIFICACIÓN DEL CICLOHEXANO ADSORBIDO Y DESORBIDO

Con la finalidad de conocer la eficiencia en los procesos de adsorción y desorción, se cuantificó la cantidad de ciclohexano que se adsorbía en el carbón activado y posteriormente la cantidad que se recuperaba (cantidad desorbida).

Dicha cuantificación se realizó utilizando dos procedimientos: balance de materia y por diferencia de pesos.



3.4.1 CUANTIFICACIÓN POR BALANCE DE MATERIA

Se realizó un balance de materia en el proceso de adsorción a las tres diferentes temperaturas de operación (35, 45 y 60°C), al igual que en el proceso de desorción con la finalidad de cuantificar el ciclohexano adsorbido y desorbido en cada proceso. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.



3.4.1.1 Proceso de Adsorción a 35 °C seguido de una desorción a 200 °C

Tabla 17. Balance de materia para el proceso de adsorción de ciclohexano a 35°C

PROCESO DE ADSORCIÓN DE CICLOHEXANO A 35 °C							
T (min)	TIEMPO ACUMULADO (min)	ÁREA (Cromatografica)	ALIMENTACIÓN COV (ppm)	CANTIDAD DE COV no adsorbida (ppm)	CANTIDAD DE COV adsorbida (ppm)	CANTIDAD DE COV adsorbida (gramos)	CANTIDAD DE COV adsorbida (gramos * tiempo)
0	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
15	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
30	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
45	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
60	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
75	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
90	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
105	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
120	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
135	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
150	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
165	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
180	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
195	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
210	15	0	1095.074	0	1095.074	0.00364	0.0547
225	15	0	1095.074	180.166	914.908	0.00304	0.0457
240	15	103896	1095.074	304.408	790.666	0.00263	0.0395
255	15	791711	1095.074	477.474	617.600	0.00206	0.0308
270	15	1749825	1095.074	496.338	598.736	0.00199	0.0299
285	15	1854256	1095.074	592.369	502.705	0.00167	0.0251
300	15	2385896	1095.074	621.155	473.919	0.00158	0.0237
315	15	2545256	1095.074	640.821	454.253	0.00151	0.0227
330	15	2654131	1095.074	703.019	392.055	0.00130	0.0196
345	15	2998465	1095.074	725.771	369.303	0.00123	0.0184
360	15	3124423	1095.074	925.408	169.666	0.00056	0.0085
375	15	4229632	1095.074	1095.074	0	0	0
390	-	5168919	0	0	0	0	0
GRAMOS DE CICLOHEXANO ADSORBIDOS EN EL CARBÓN ACTIVADO						1.0839	



Tabla 18. Balance de materia para el proceso de desorción de ciclohexano con C.A. procedente de la adsorción a 35°C

PROCESO DE DESORCIÓN CON C.A PROCEDENTE DE ADSORCIÓN A 35 °C							
T (min)	TIEMPO ACUMULADO (min)	ÁREA (Cromatografica)	CANTIDAD DESORBIDA DE COV (ppm)	X COV desorbida	N COV desorbidos	N COV desorbidos * tiempo	CANTIDAD DE COV desorbida (gramos * tiempo)
0	15	0	328.881	0.000329	1.396E-05	0.000209	0.0176
15	15	1377401	296.884	0.000297	1.260E-05	0.000189	0.0159
30	15	1237069	207.442	0.000207	8.808E-06	0.000132	0.0111
45	0	844797	0	0	0	0	0
GRAMOS DE CICLOHEXANO RECUPERADOS							0.0447

El balance de materia para el proceso de adsorción a 35°C, nos muestra que se adsorbieron 1.084 g de ciclohexano en el carbón activado, sin embargo, no fue posible cuantificar de manera exacta el ciclohexano recuperado (desorbido), ya que las condiciones de operación del proceso aún no estaban definidas para una eficiente cuantificación.



3.4.1.2 Proceso de Adsorción a 45 °C seguido de una desorción a 100 °C

Tabla 19. Balance de materia para el proceso de adsorción de ciclohexano a 45°C

PROCESO DE ADSORCIÓN DE CICLOHEXANO A 45 °C							
T (min)	TIEMPO ACUMULADO (min)	ÁREA (Cromatografica)	ALIMENTACIÓN COV (ppm)	CANTIDAD DE COV no adsorbida (ppm)	CANTIDAD DE COV adsorbida (ppm)	CANTIDAD DE COV adsorbida (gramos)	CANTIDAD DE COV adsorbida (gramos * tiempo)
0	15	0	3007.009	0	3007.009	0.00639	0.0959
15	15	0	3007.009	0	3007.009	0.00639	0.0959
30	15	0	3007.009	0	3007.009	0.00639	0.0959
45	15	0	3007.009	0	3007.009	0.00639	0.0959
60	15	0	3007.009	0	3007.009	0.00639	0.0959
75	15	0	3007.009	0	3007.009	0.00639	0.0959
90	15	0	3007.009	0	3007.009	0.00639	0.0959
105	15	0	3007.009	0	3007.009	0.00639	0.0959
120	14	0	3007.009	0	3007.009	0.00639	0.0895
134	1	0	3007.009	245.813	2761.196	0.00587	0.0059
135	30	563143	3007.009	797.579	2209.430	0.00470	0.1410
165	15	3384101	3007.009	1053.456	1953.553	0.00415	0.0623
180	30	4692298	3007.009	2083.121	923.888	0.00196	0.0589
210	15	9956566	3007.009	2927.193	79.816	0.000170	0.0025
225	15	14271968	3007.009	2990.277	16.731	3.558E-05	0.0005
240	15	14594493	3007.009	3007.009	0	0	0
255	-	14680034	0	0	0	0	0
GRAMOS DE CICLOHEXANO ADSORBIDOS EN EL CARBÓN ACTIVADO							1.1281



Tabla 20. Balance de materia para el proceso de desorción de ciclohexano con C.A. procedente de la adsorción a 45°C

PROCESO DE DESORCIÓN CON C.A PROCEDENTE DE ADSORCIÓN A 45 °C							
T (min)	TIEMPO ACUMULADO (min)	ÁREA (Cromatografica)	CANTIDAD DESORBIDA DE COV (ppm)	X COV desorbida	N COV desorbidos	N COV desorbidos * tiempo	CANTIDAD DE COV desorbida (gramos * tiempo)
0	15	0	6625.397	0.006625	0.000281	0.004220	0.3551
15	15	28407626	4067.732	0.004068	0.000173	0.002591	0.2180
30	15	17190219	1241.585	0.001241	5.271E-05	0.0007908	0.0665
45	15	4795304	977.484	0.000977	4.150E-05	0.000623	0.0524
60	15	3637008	778.425	0.000778	3.305E-05	0.000496	0.0417
75	15	2763974	705.148	0.000705	2.994E-05	0.000449	0.0378
90	15	2442595	583.129	0.000583	2.475E-05	0.000371	0.0312
105	15	1907446	514.659	0.000515	2.185E-05	0.000328	0.0276
120	15	1607148	473.512	0.000474	2.010E-05	0.000302	0.0254
135	15	1426685	403.4775	0.000403	1.713E-05	0.000257	0.0216
150	15	1119529	396.350	0.000396	1.682E-05	0.000253	0.0212
165	15	1088271	364.791	0.000365	1.548E-05	0.000233	0.0195
180	15	949858	325.2535	0.000325	1.381E-05	0.000208	0.0174
195	15	776453	349.554	0.000349	1.484E-05	0.000223	0.0187
210	30	883034	301.2365	0.000301	1.279E-05	0.000384	0.0323
240	30	671119	278.3925	0.000278	1.182E-05	0.000355	0.0298
270	30	570931	267.810	0.000267	1.137E-05	0.000341	0.0287
300	90	524517	215.684	0.000216	9.1575E-06	0.000824	0.0694
390	61.8	295905	0	0	0	0	0
GRAMOS DE CICLOHEXANO RECUPERADOS							1.1147

En las tablas 19 Y 20 se observa que se adsorbieron 1.128 g de ciclohexano al trabajar a una temperatura de 45 °C y se recuperaron 1.114 g de ciclohexano en el proceso de desorción (a 100 °C)



3.4.1.3 Proceso de Adsorción a 60 °C seguido de una desorción a 100 °C

Tabla 21. Balance de materia para el proceso de adsorción de ciclohexano a 60°C

PROCESO DE ADSORCIÓN A 60 °C							
T (min)	TIEMPO ACUMULADO (min)	ÁREA (Cromatografica)	ALIMENTACIÓN COV (ppm)	CANTIDAD DE COV no adsorbida (ppm)	CANTIDAD DE COV adsorbida (ppm)	CANTIDAD DE COV adsorbida (gramos)	CANTIDAD DE COV adsorbida (gramos * tiempo)
0	10	0	8101.403	0	8101.403	0.014093	0.14094
10	10	0	8101.403	0	8101.403	0.014093	0.14094
20	10	0	8101.403	0	8101.403	0.01409	0.14094
30	15	0	8101.403	1085.375	7016.028	0.01220	0.18308
45	15	5406876	8101.403	1940.315	6161.089	0.01072	0.16077
60	15	9732870	8101.403	3576.388	4525.015	0.00787	0.11808
75	15	18011400	8101.403	4970.358	3131.045	0.00545	0.08170
90	15	25064890	8101.403	6975.346	1126.057	0.00196	0.02938
105	15	35210130	8101.403	8086.184	15.219	2.648E-05	0.00040
120	15	40830970	8101.403	8101.403	0	0	0
135	0	40907980	0	0	0	0	0
GRAMOS DE CICLOHEXANO ADSORBIDOS EN EL CARBÓN ACTIVADO						0.9962	



Tabla 22. Balance de materia para el proceso de desorción de ciclohexano con C.A. procedente de la adsorción a 60°C

PROCESO DE DESORCIÓN CON C.A PROCEDENTE DE ADSORCIÓN A 45 °C							
T (min)	TIEMPO ACUMULADO (min)	ÁREA (Cromatografica)	CANTIDAD DESORBIDA DE COV (ppm)	X COV desorbida	N COV desorbidos	N COV desorbidos * tiempo	CANTIDAD DE COV desorbida (gramos * tiempo)
0	0	0	12216.716	0.012217	0.000519	0.005187	0.4365
5	10	52930030	4743.309	0.004743	0.000201	0.002014	0.1695
15	10	20153163	1469.520	0.001469	6.239E-05	0.000624	0.0525
25	10	5794981	1116.089	0.001116	4.738E-05	0.000474	0.0399
35	10	4244901	863.037	0.000863	3.664E-05	0.000550	0.0463
45	15	3135065	702.544	0.000702	2.983E-05	0.000597	0.0503
60	20	2431177	557.770	0.000558	2.368E-05	0.000474	0.0399
80	20	1796226	473.083	0.000473	2.008E-05	0.000402	0.0339
100	20	1424808	428.730	0.000429	1.820E-05	0.000546	0.0460
120	30	1230283	359.504	0.000360	1.526E-05	0.000458	0.0385
150	30	926673	313.714	0.000314	1.332E-05	0.000400	0.0336
180	30	725843	0	0	0	0	0
210	0	0	0	0	0	0	0
GRAMOS DE CICLOHEXANO RECUPERADOS							0.9867

Se adsorbieron 0.996 g de ciclohexano en el proceso de adsorción a 60°C y se recuperaron 0.9867 g en el proceso de desorción.

Al trabajar a 60 °C se obtiene una menor cantidad de ciclohexano adsorbido, esto se debe a que el proceso de adsorción es exotérmico y su eficiencia disminuye con el aumento de la temperatura ya que las moléculas se expanden y no se tiene un favorable acomodo en la superficie del carbón activado.



3.4.1.4 Análisis comparativo de los procesos de adsorción

En la Tabla 23 se presenta una comparación de los resultados obtenidos en la cuantificación del ciclohexano adsorbido y desorbido a las tres diferentes temperaturas a las cuales se trabajó. Como se observa en la tabla, a 45 °C se obtuvo la mayor cantidad de ciclohexano adsorbido, mientras que a 60 °C se adsorbió la menor cantidad de ciclohexano.

Tabla 23. Comparación de los resultados obtenidos en los procesos adsorción/desorción por balance de materia

CUANTIFICACIÓN POR BALANCE DE MATERIA			
Temperatura (°C)	35	45	60
Peso inicial del CA	10.0001	10.0293	10.3941
Cantidad Adsorbida (g)	1.084	1.128	0.996
Cantidad Desorbida (g)	0.0447	1.1147	0.9867
Cantidad adsorbida de COV por gramo de C.A (g)	0.1083	0.11248	0.09584
Cantidad de COV no recuperada (g) (conforme a la cantidad adsorbida)	1.0392	0.0134	0.0095
Eficiencia del proceso de Desorción (%)	4.12 (a 200°C)	98.81 (a 100°C)	99.05 (a 100°C)

Los resultados muestran que por cada gramo de carbón activado, se adsorbe 0.108 g de ciclohexano a 35 °C, 0.112 g a 45 °C y finalmente 0.096 g a 60 °C. El proceso de adsorción a la temperatura de 45 °C obtiene la mayor cantidad adsorbida de ciclohexano, mientras que al trabajar a 35 °C se obtiene un 3.72 % menos con respecto a 45 °C y finalmente a 60 °C un 14.80% menos (con respecto a 45 °C).

En la etapa de la desorción, se observa que las condiciones óptimas de operación fueron a 100 °C y 1 LPM de nitrógeno, ya que esto permitió una eficiencia de trabajo de alrededor de 99%. Al trabajar a 200 °C no se logró la cuantificación y recuperación deseada del ciclohexano ya que a estas condiciones (200 °C y 1.5 LPM), las moléculas que se encontraban adsorbidas en el carbón activado se desorbieron de manera rápida e impidió una correcta cuantificación.



3.4.2 CUANTIFICACIÓN POR DIFERENCIA DE PESOS

La tabla 24 muestra el porcentaje de adsorción y desorción de ciclohexano en carbón activado:

Tabla 24. *Cuantificación del ciclohexano adsorbida/desorbida en carbón activado por diferencia de pesos*

CUANTIFICACIÓN DEL CICLOHEXANO POR DIFERENCIA DE PESOS						
Peso del CA (g)			Cantidad Adsorbida (g)	% Adsorbido	Cantidad Recuperada (g)	% Desorbido
T =35 °C						
m1	Antes de la Adsorción	10.0001	1.0155	10.16	1.0452	102.92
m2, m3	Después de la Adsorción/Antes de la Desorción	11.0156				
m4	Después de la Desorción	9.9704				
T =45 °C						
m1	Antes de la Adsorción	10.0293	1.1893	11.86	1.0379	87.27
m2, m3	Después de la Adsorción/Antes de la Desorción	11.2186				
m4	Después de la Desorción	10.1807				
T =60 °C						
m1	Antes de la Adsorción	10.3941	0.8724	8.396	0.9718	111.39
m2, m3	Después de la Adsorción/Antes de la Desorción	11.2665				
m4	Después de la Desorción	10.2947				

Como se observa en la tabla anterior, el porcentaje de adsorción calculado por diferencia de pesos a 35 °C es de 10.1549, a 45 °C es de 11.8582 y a 60 °C se obtuvo un porcentaje de 8.3932. Los resultados obtenidos coinciden con los resultados obtenidos en el balance de materia, y se observa nuevamente que la adsorción es menos eficiente a altas temperaturas. El proceso de desorción en ambos casos muestra resultados eficientes ya que se logró recuperar la mayor parte del ciclohexano adsorbido en el carbón activado.



3.4.3 ANÁLISIS COMPARATIVO ENTRE LOS MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN

La tabla 25 muestra la comparación entre los resultados obtenidos en la cuantificación del ciclohexano adsorbido y desorbido en el carbón activado, por medio del balance de materia y por el método de diferencia de pesos. Se observa que para el proceso de adsorción a 35 y 45°C hay una diferencia de aproximadamente 0.06 g entre las dos formas que se usaron para la cuantificación de ciclohexano, mientras que para 60 °C hay una diferencia de 0.124 g, esta diferencia es mayor ya que en el método de cuantificación por diferencia de pesos existe un mayor error debido a perdidas de masa a la hora de pesar el carbón activado.

Para el caso del proceso de desorción a 35 °C se observa en la tabla una gran diferencia ya que como se menciono anteriormente, no se pudo cuantificar de manera correcta la recuperación de ciclohexano. A 45 y 60°C se observa una diferencia de 0.077 y 0.015 respectivamente.

Tabla 25. Comparación de los resultados obtenidos entre el método por diferencia de pesos y el balance de materia

ADSORCIÓN			
TEMPERATURA (°C)	BALANCE DE MATERIA	DIFERENCIA DE PESOS	DIFERENCIA ENTRE MÉTODOS
	Cantidad (g)	Cantidad (g)	
35	1.084	1.0155	0.068
45	1.128	1.1893	0.061
60	0.996	0.8724	0.124

DESORCIÓN (Recuperación)			
TEMPERATURA (°C)	BALANCE DE MATERIA	DIFERENCIA DE PESOS	DIFERENCIA ENTRE MÉTODOS
	Cantidad (g)	Cantidad (g)	
35	0.045	1.0452	1.001
45	1.115	1.0379	0.077
60	0.987	0.9718	0.015



3.5. ANÁLISIS BET POSTERIOR AL PROCESO DE DESORCIÓN

Tabla 26. *Análisis BET del carbón activado después del proceso de desorción*

PROPIEDAD	UNIDADES	ANTES DE LA ADSORCIÓN	DESPUÉS DE LA DESORCIÓN		
			35 °C	45 °C	60 °C
Área superficial	m ² /g	778.333	838.2537	760.31	773.8746
Volumen de poro	cm ³ /g	0.458	0.4861	0.4511	0.4776
Diámetro de poro	Å	17.73	17.5652	23.8934	24.6868

En la tabla 26 se muestran los resultados del análisis BET realizado al carbón activado después del proceso de desorción; los resultados obtenidos muestran que el carbón utilizado en los procesos a 45 y 60 °C disminuyó ligeramente el área superficial. Como se observó en las curvas obtenidas en el proceso de desorción, conforme pasa el tiempo el proceso de recuperación se vuelve lento, esto se debe a que las últimas moléculas en desprenderse son aquellas que se encuentran mejor adheridas a la superficie del carbón activado, y está adherencia depende directamente del proceso de adsorción; ya que la recuperación de ciclohexano fue del 99%, quiere decir que hubo una cantidad de COV que no fue recuperada y se quedó adherida en la superficie del carbón, por lo que se ve reflejado en la disminución del área superficial.



CONCLUSIONES

- En el presente trabajo se implementó un sistema que permitía en primera instancia llevar a cabo el proceso de adsorción y posteriormente se llevaba a cabo la recuperación o desorción de ciclohexano.
- El sistema implementado para el proceso de adsorción se trabajó a tres diferentes temperaturas, se concluyó que la variación de la eficiencia a las temperaturas de trabajo fue de la siguiente manera: $45\text{ }^{\circ}\text{C} > 35\text{ }^{\circ}\text{C} > 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los resultados nos indican que la adsorción es menos eficiente al trabajar a temperaturas altas.
- Se obtuvieron los tiempos de ruptura y saturación para cada una de las temperaturas a las cuales se trabajó y se cuantificó la cantidad de ciclohexano adsorbida por cantidad de carbón activado utilizado en cada uno de los sistemas.
- La cantidad de ciclohexano adsorbido por gramo de carbón activado a 34, 45 y $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ fue: 1.084 g, 1.128 g y 0.996 g respectivamente. El sistema que se trabajó a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ adsorbió 11.70% más de ciclohexano comparado con el sistema de adsorción que se trabajó a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- La etapa siguiente a la adsorción fue el proceso de desorción el cual se llevó a cabo inicialmente a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sin embargo no fue posible cuantificar el ciclohexano recuperado, por lo que se establecieron las condiciones de trabajo ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$), y con esto, se alcanzó una eficiente recuperación y cuantificación del ciclohexano que se encontraba adsorbido en el carbón activado. Las eficiencias obtenidas fueron de 98.8 y 99.0 %.
- La cuantificación del ciclohexano se realizó mediante diferencia de pesos y por balance de materia. Los resultados obtenidos por medio del balance de materia fueron más altos comparados con la cuantificación por diferencia de pesos.



REFERENCIAS

- Aguado Sonia, S et al. 2002. "Eliminación de compuestos orgánicos volátiles del ambiente interior de edificios". *Mapfre Seguridad* 87: 23 – 31.
- Apelsa Carbones (2004). "Carbón Activado" [En línea]. Disponible: <http://www.carbonapelsa.com.mx/pages/spanish/carbonactivado.html>
Consultado: Abril de 2012.
- Camargo D. Alejandro (2011) "Modelamiento de adsorción y desorción de compuestos orgánicos volátiles COV's sobre materiales microporosos para el tratamiento y recuperación de efluentes provenientes de procesos industriales". Tesis de maestría; Facultad de Minas, Escuela de procesos y energía, Universidad Nacional de Colombia.
- Cortes Martínez, Raúl (2009). "Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana". [En línea]. Disponible: <http://148.215.82.2/cira/images/docencia/estudiantes/DCARCMmay07.pdf>. Consultado: Mayo 2012.
- Das Debasish, A. *et al.* 2004. "Removal of volatile organic Compound by active carbon fiber". *Carbon* 42. 2949-2962.
- Estrucplan (2004). "Biofiltración". [En línea]. Disponible: <http://www.estrucplan.com.ar/articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=732> Consultado: Noviembre 2012.
- Faust, S.D. y Aly, O.M. (1999). "Chemistry of Water Treatment". 2ª ed., Lewis Publishers. USA.



- Formabuena R.M, Valentín G.A. (1998). "Manual de Carbón activado", Master en ingeniería del agua. E.u. Politécnica, U. Sevilla.
- Gamboa, Nadia (2001) "Adsorbentes empleados en monitoreo de aire". Tesis de Licenciatura; Departamento de Ciencias, Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú.
- Gobierno Vasco, Departamento de Medio Ambiente y política territorial (2009). "Emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades". [En línea]. Disponible: http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net/r493614/es/contenidos/informacion/cov/es_7908/cov.html. Consultado: Mayo 2012.
- Gobierno Español (2003). "Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades". Madrid, España. Boletín oficial del estado, núm. 33. Ministerio de la presidencia.
- Hongning Wang, A.*et al.* (2014). "Functionalized hollow siliceous spheres for VOCs removal with high efficiency and stability". *Journal of Hazardous Materials*: 115-123.
- Instituto Nacional de Ecología (INE) / Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I) (2006). "Monitoreo y evaluación de las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México".
- Jiménez Molero, M. Consuelo (2006). "Química Física para Ingenieros Químicos", Primera ed. Universidad Politécnica de Valencia.



- Ki-Joong Kim, Chan-Soon Kang, Young-Jae You. Adsorption-desorption characteristics of VOC's over impregnated activated carbons. Sunchon National University. Catalysis today 2006.
- Ki Joong-Kim A. Ho-Geun Ahn A. (2012). "The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating". Microporous and Mesoporous Materials: 152. 78-83.
- La Chira Martínez R. R. (2009). "Columnas de Carbón Activado". [En línea]. Disponible: <http://es.scribd.com/doc/26891784/CARBON-ACTIVADO>. Consultado: Mayo de 2012.
- McCabe, Warren I., Julián c. Smith (1991). "Operaciones básicas de ingeniería química", 1a Ed., Reverté. Barcelona, España.
- Nastaj J.F, A *et al.* 2006. "Simulation studies of a vacuum and temperature swing adsorption process for the removal of VOC from waste air streams". International Communications in Heat and Mass Transfer 33. 80-86.
- PEMEX (2010). "Informe de responsabilidad social 2010". [En línea] Disponible: http://www.pemex.com/informes/responsabilidad_social/negocio/desempeno.html. Consultado: Marzo 2013.
- Poblete Marcos (2013) "Curvas de Ruptura en carbon activado a partir de la adsorción de compuestos orgánicos volatiles emitidos en refineras". Tesis de licenciatura; Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ponce Ochoa, E. (2005). "Diseño de un tren de potabilización para una planta generadora de agua embotellada". Tesis de Licenciatura; Universidad de las Américas Puebla. Cholula, Puebla, México.



- Sánchez Gabriela, *et al.* (2004). "Compuestos Orgánicos Volátiles en la Ciudad de México". *CIENCIA Y DESARROLLO EN INTERNET*. [En línea]. Disponible: <file:///C:/Users/prueba/Downloads/COV.pdf>. Consultado: Mayo 2014.
- SEMARNAT, Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (2003). "Principales contaminantes atmosféricos y sus efectos sobre la salud". [En línea]. Disponible: http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_04/06_atmosfera/recuadros/c_rec2_06.htm. Consultado: Mayo 2012.
- SEMARNAT, Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (2012). "Informe de la situación de medio ambiente en México". [En línea]. Disponible: http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_12/05_atmosfera/cap5_1.html Consultado: Enero 2015.
- Secretaria del Medio Ambiente (2010). "Estrategias de reducción de COV en la industria y Fuentes de área de la ZMVZ 2010". Gobierno Del Distrito Federal, México.
- Secretaria de Energía (2010). "Refinación, La industria en México 2010". [En línea]. Disponible: <http://www.energia.gob.mx/portal/Default.aspx?id=1502> Consultado: Abril 2012.
- Terrés Speziale A, *et al.* Contaminación Atmosférica e Infección Respiratoria en la Ciudad de México. *Rev. Mex. Patol. Clin.* (1996); Vol. 43, p.104-112.
- Universidad de los Andes, Venezuela (2011). "Adsorción". [En línea]. Disponible: <http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/csalas/OPIV/ADSORCION.pdf>. Consultado: Mayo 2013.



- Universidad de Valencia (2009 – 2010). “Cuarto curso. Química Física Avanzada Tema 7. Superficies sólidas: Adsorción y catálisis heterogénea”. Open course ware. Valencia, España.
- Vázquez Thalía (2012) “Caracterización de Carbón activado para la desorción de compuestos orgánicos volátiles emitidos en refinerías”. Tesis de licenciatura; Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Weber, W.J. (1972). “Physicochemical Processes for Water Quality Control”. 1ª ed., Editorial Wiley Interscience. USA.
- Xiulan Zhao, A. *et al.* (2014). Effect of organic matter and calcium carbonate on behaviors of cadmium adsorption–desorption on/from purple paddy soils. *Chemosphere*: 41-48.