



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CURVAS DE RUPTURA EN CARBÓN ACTIVADO A  
PARTIR DE LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS  
ORGÁNICOS VOLÁTILES EMITIDOS EN  
REFINERÍAS.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**MARCOS POBLETE MIER**



**MÉXICO, D.F.**

**2013**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA  
**VOCAL:** Profesor: AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE  
**SECRETARIO:** Profesor: NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO  
**1er. SUPLENTE:** Profesor: JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO  
**2° SUPLENTE:** Profesor: SERGIO ADRIAN GARCÍA GONZÁLEZ

**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**

**SUSTENTANTE (S):**

**MARCOS POBLETE MIER**



## Agradecimientos

A la UNAM que para muchos es la máxima casa de estudios y en especial a la Facultad de Química, que fue un hogar durante 5 años.

Al financiamiento otorgado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), con clave IT116711-3 “Recuperación de compuestos orgánicos volátiles a partir de aguas residuales con alto contenido de hidrocarburos”

A la M. en I. Ma. Rafaela Gutiérrez Lara por permitirme colaborar con su equipo de trabajo, sin duda de las mejores experiencias en mi vida.

A la Q.F.B. María Isabel Arce Camacho por su apoyo durante la experimentación.



## Dedicatorias

### **A Dios.**

*Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.*

### **A mi madre Divina.**

*Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, por su ejemplo de superación, porque sin su apoyo no hubiera sido posible la culminación de ésta etapa de mi vida. Te amo mamá. Gracias.*

### **A mi padre Silvestre.**

*Por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su sacrificio y esfuerzo constantes, sólo deseo que entienda que el logro mío es logro suyo y que mi esfuerzo es inspirado en él. Con admiración y respeto, gracias papá.*

### **A mi hermano Carlos.**

*Por el apoyo brindado a través de esta etapa de mi vida y con la promesa de seguir siempre adelante, no solo como familia sino también como amigo. Te quiero mucho.*

### **A mis amigos.**

*Por ser ese apoyo y ser los compañeros de aventuras inolvidables. Colín, Gloria, Martín, Isabel, Pablo, Rafael, Morales, Ramsés, Eric, Aldo y Alejandro. Por ser esos hermanos que la vida te regala. Pompi gracias por esos consejos, por compartir historias, por ser ese amigo que está en las buenas y en las malas sabiendo que el apoyo del uno con el otro*



*ayudó a que saliéramos adelante en cualquier situación. Gracias por todo amigos.*

*A Jessica, Flor, Ivonne, Thalía, Mota y demás compañeros por compartir buenos momentos dentro y fuera del laboratorio, por su ayuda en la realización de éste trabajo.*

*A aquellas personas que me han brindado su apoyo a lo largo de mi vida: Berenice, Fernando, Mariana, Barragán, Ricardo, tío Fernando, tío Gilberto, tía Julieta, tía Elena, tía Lesbia y Abuelos. En especial a todas las personas que pasaron por mi vida y me dieron su apoyo y palabra de aliento, su abrazo, cariño y fuerza para que se lograra el objetivo de ser un gran profesional y una mejor persona. Gracias a todos los que creyeron en mí, puesto que aquí se tiene el fruto de todas sus energías.*

*Por esto y más GRACIAS.*



“Ama como si el amor fuera a durar siempre, lucha como si pudieras cambiar el mundo, sueña como si fueras a vivir eternamente y disfruta como si fueras a morir mañana”

*Lens Cejudó*



## ÍNDICE

<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>8</b>
<b>INTRODUCCIÓN AL PROYECTO</b> .....	<b>9</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>10</b>
<b>1 MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>11</b>
1.1 IMPORTANCIA DE LA INDUSTRIA DE LA REFINACIÓN EN MÉXICO .....	11
1.2 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV'S) .....	13
1.3 PROBLEMÁTICA .....	16
1.4 INSTRUMENTOS REGULATORIOS SOBRE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EN MÉXICO .....	17
1.5 MÉTODOS DE CONTROL PARA EMISIONES DE COV'S .....	20
1.5.1 MÉTODOS BIOLÓGICOS .....	20
1.5.2 MÉTODOS FISICOQUÍMICOS .....	22
1.5.3 ADSORCIÓN .....	22
1.5.4 ADSORCIÓN DE GASES SOBRE SÓLIDOS .....	23
1.6 CARBÓN ACTIVADO .....	25
1.6.1 <i>Definición</i> .....	25
1.6.2 <i>Materias primas del Carbón Activado</i> .....	27
1.6.3 <i>Clasificación de Carbones minerales</i> .....	28
1.6.4 <i>Obtención del Carbón Activado</i> .....	30
1.6.5 <i>Tipos de Carbón Activado</i> .....	32
1.6.6 <i>Carbón Activado en Polvo (CAP)</i> .....	33
1.6.7 <i>Carbón Activado Granular (CAG)</i> .....	34
1.6.8 <i>Carbón Activado como Adsorbente</i> .....	37
1.6.9 <i>Propiedades y condiciones que afectan la adsorción en un carbón activado</i> .....	38
1.6.10 <i>Aplicaciones y usos</i> .....	39
1.7 EL CARBÓN ACTIVADO PARA LOS GASES Y EL AIRE .....	41
1.8 COLUMNAS DE FLUJO CONTINUO .....	42
1.9 CURVAS DE RUPTURA .....	44
1.10 ZONA DE TRANSFERENCIA DE MASA (MTZ) .....	46
<b>2 METODOLOGÍA</b> .....	<b>48</b>
2.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO .....	49
2.2 CONDICIONES DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO .....	51
2.3 OBTENCIÓN DE CURVA DE CALIBRACIÓN .....	52
2.4 MONTAJE DE SISTEMA EXPERIMENTAL .....	54
2.5 MATERIAL ADSORBENTE (CARBOACTIV) .....	57
2.6 TRATAMIENTO DEL CARBÓN ACTIVADO UTILIZADO .....	58
2.7 DETERMINACIÓN TEÓRICA DE LA CONCENTRACIÓN DE ALIMENTACIÓN .....	59
2.8 PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN EL SISTEMA .....	61
2.8.1 ARRANQUE DEL SISTEMA .....	61
2.8.2 ELABORACIÓN DE LAS CURVAS DE RUPTURA .....	62
<b>3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>63</b>



3.1 IDENTIFICACIÓN CROMATOGRÁFICA DE LOS COMPUESTOS ANALIZADOS .....	63
3.2 CURVAS DE CALIBRACIÓN .....	66
3.3 DETERMINACIÓN TEÓRICA DE LA CONCENTRACIÓN DE ALIMENTACIÓN .....	69
3.4 EFECTOS DE LOS COMPUESTOS Y LA CONCENTRACIÓN EN LAS CURVAS DE RUPTURA .....	70
3.4.1 <i>Ciclohexano</i> .....	71
3.4.2 <i>Hexano</i> .....	73
3.4.3 <i>Tolueno</i> .....	75
3.4.4 <i>Heptano</i> .....	77
3.5 EFECTOS DE LA TEMPERATURA EN LA ADSORCIÓN .....	79
<b>4 CONCLUSIONES .....</b>	<b>81</b>
<b>5 RECOMENDACIONES Y ACTIVIDADES FUTURAS.....</b>	<b>83</b>
<b>6 REFERENCIAS.....</b>	<b>84</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>91</b>
I. <i>CURVAS DE CALIBRACIÓN</i> .....	91
II. <i>CONCENTRACIÓN DE ALIMENTACIÓN</i> .....	94



## JUSTIFICACIÓN

La calidad del aire se encuentra fuertemente afectada por la emisión de contaminantes asociados a procesos industriales y por las actividades de transporte. En particular, las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's) tienen un papel importante en la disminución de la calidad del aire, ya sea a través de efectos directos pues sus reacciones con la luz solar y otros contaminantes como los óxidos de nitrógeno formando ozono y con oxidantes fotoquímicos formando el smog fotoquímico.

En el 2010 el sector petrolero en México emitió cerca de 44,400 toneladas de COV's totales. A pesar de que dicha cantidad representó una disminución de aproximadamente 3.2% respecto al 2009, los esfuerzos para reducir estas cantidades deben redoblar para cumplir con, las cada vez más estrictas, leyes ambientales.

En los últimos años se han desarrollado distintas soluciones técnicas relacionadas con el tratamiento y la eliminación de los gases y vapores que contienen COV's. En función del volumen a tratar y de la concentración de COV's de estos gases y vapores, se elige una u otra tecnología de tratamiento.

El carbón activado es comúnmente utilizado como adsorbente de gases y vapores debido a su gran superficie y volúmenes de poro. Por lo que estas características proporcionan la capacidad para que las moléculas de los COV's puedan ser adsorbidas en la superficie del carbón activado.

Con la finalidad de encontrar el mejor adsorbente, actualmente se utilizan técnicas para determinar la capacidad de adsorción de estos. Para el carbón activado se están utilizando técnicas como la obtención de las curvas de ruptura con distintos adsorbentes y así determinar la viabilidad de su utilización.



## INTRODUCCIÓN AL PROYECTO

La adsorción con carbón activado podría ser una opción para el tratamiento de efluentes gaseosos petroleros fungiendo como proceso de recuperación y reutilización de los COV's para así reducir las emisiones atmosféricas.

El estudio del presente trabajo busca plantear las bases para un estudio de adsorción con carbón activado en la recuperación de los COV's. Lo anterior mediante la selección del tipo de material sólido (carbón activado) para después llevar a cabo la captura de diferentes compuestos volátiles representativos (ciclohexano, hexano, tolueno, heptano) en el material sólido con la finalidad de obtener las curvas de ruptura del carbón activado al ser saturado por los compuestos volátiles propuestos.

Con base a una revisión de emisiones fugitivas producidas en una de las refinerías mexicanas, fueron seleccionados cuatro compuestos representativos del total encontrados. Dicha elección se basó en la cantidad mayoritaria emitida y en el tipo de compuesto. Los compuestos seleccionados para llevar a cabo la experimentación en el presente estudio fueron: hexano, ciclohexano, heptano y tolueno.

Las curvas de ruptura obtenidas para el carbón activado, saturado con los distintos COV's utilizados fueron realizadas a la temperatura de 28 °C utilizando diferentes concentraciones iniciales las cuales fueron de  $\approx 1,500$ ,  $\approx 4,000$  y  $\approx 7,000$  ppm para cada uno de los compuestos seleccionados.

Debido a que el ciclohexano presentó una mejor capacidad de adsorción en el carbón activado se realizó un análisis por efecto de la temperatura utilizando una concentración de alimentación de  $\approx 1,500$  ppm. Las pruebas realizadas en el sistema fueron a las temperaturas de 18, 28 y 38 °C.



## OBJETIVOS

### *Objetivo general*

Evaluar el tiempo de vida útil del carbón activado contenido en una columna, adsorbiendo diferentes cantidades de compuestos orgánicos volátiles, tomando como base los puntos de ruptura y de saturación contenidos en la curva de ruptura.

### *Objetivos particulares*

- Implementar una técnica analítica por cromatografía de gases para la cuantificación de los compuestos orgánicos volátiles seleccionados.
- Montaje del sistema para las pruebas de adsorción en una columna, utilizando carbón activado como adsorbente.
- Determinar el tiempo de vida útil del carbón activado adsorbiendo mezclas simples de Aire-COV's.

### *Hipótesis*

El tiempo de vida útil del carbón activado aumentará de acuerdo a la capacidad de adsorción de COV's establecida por las isothermas de adsorción.



## 1 Marco teórico

### 1.1 *Importancia de la industria de la refinación en México*

La industria de la refinación en nuestro país presenta distintos retos, entre los que se encuentran 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 los 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. A esta planeación se suma la posible entrada en operación de una nueva refinería hacia 2015 que incrementará la producción nacional de petrolíferos (SENER, 2010).

En las refinerías del país, dentro de sus procesos productivos se utilizaban 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 como el ozono, gas contaminante de efecto invernadero que produce daños a la salud.



## ***Emisión de contaminantes de 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, 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 1 se muestran datos de la emisión a la atmósfera de contaminantes prioritarios (Cifras del Sistema de Información de Seguridad Industrial y Protección Ambiental (SISPA) 2011 al 25 de abril de 2012).

*Tabla 1. Emisiones totales de compuestos a la atmósfera para los años 2006-2011 (PEMEX, 2011)*

<b><i>Emisiones</i></b>	<b><i>2006<sup>a</sup></i></b>	<b><i>2007<sup>a</sup></i></b>	<b><i>2008<sup>a</sup></i></b>	<b><i>2009<sup>a</sup></i></b>	<b><i>2010<sup>a</sup></i></b>	<b><i>2011<sup>a</sup></i></b>	<b><i>Variación % 2010/2011</i></b>
<b><i>SO<sub>x</sub></i></b>	515,923	576,895	946,157	831,052	632,207	471,024	-25.5%
<b><i>NO<sub>x</sub></i></b>	93,888	109,248	108,543	108,040	97,830	112,827	15.3%
<b><i>COV's</i></b>	49,179	46,957	50,420	45,888	44,426	42,811	-3.6%
<b><i>PST*</i></b>	19,822	19,953	19,479	20,519	20,519	21,316	3.9%
<b><i>Total</i></b>	678,811	753,054	1,124,599	1,005,498	794,982	647,978	-18.5%

\*. Partículas suspendidas totales

<sup>a</sup>. Unidades, toneladas.



Durante el 2011 las emisiones a la atmósfera generadas por las actividades de Pemex,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , así como COV's y partículas sólidas disminuyeron 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).

## **1.2 Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's)**

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) son contaminantes del aire que cuando se mezclan con óxidos de nitrógeno, reaccionan para formar ozono (a nivel del suelo o troposférico).

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, emitido por el Gobierno de España en 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 K una presión de vapor de al menos 0.01 kPa, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso (Gobierno Español, 2003).

Entre el gran número de COV's cuya presencia se ha documentado en la atmósfera se incluyen alcanos, alquenos, alquinos, aldehídos, cetonas, isopreno, monoterpenos, hidrocarburos aromáticos monocíclicos (principalmente benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) y derivados alquilados



y clorados de toxicidad conocida. Sus emisiones en áreas urbanas son significativas, principalmente debido al tráfico rodado (se han identificado más de 850 hidrocarburos en el vapor en contacto con gasolina y 300 hidrocarburos en los gases de escapes de vehículos), pero también a actividades industriales y comerciales.

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 (Gómez, 2009).

En áreas urbanas las principales fuentes antropogénicas de COV's, aunque no las únicas, son las fuentes móviles. De ellas, destacan las emisiones debidas al tráfico rodado, 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 aire 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 proceda.

También son de particular importancia en áreas urbanas las emisiones fugitivas del transporte y distribución de combustibles (gasolinas, gasóleos y GLP), 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 2 se muestran los porcentajes en peso de los COV's emitidos a la atmósfera en mayor cantidad por distintas fuentes de emisión.

*Tabla 2. Contenido relativo de COV's (% en peso) para las distintas fuentes de emisión.*

<b>Compuesto</b>	<b>Refinerías de petróleo</b>	<b>Vapores de gasolina</b>	<b>Vehículos</b>	<b>Pinturas</b>	<b>Aguas Residuales</b>	<b>Artes gráficas</b>	<b>Vapores</b>
<i>etano</i>	3.10	0.00	4.80	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>etileno</i>	18.20	0.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>acetileno</i>	7.80	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>propano</i>	6.70	0.39	21.30	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>propileno</i>	3.20	0.00	0.80	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>isobutano</i>	1.20	13.40	4.70	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>n-butano</i>	9.00	30.20	17.60	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>isopentano</i>	7.20	31.40	16.80	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>n-pentano</i>	3.20	13.20	7.30	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>2-metilpentano</i>	2.90	4.90	7.30	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>3-metilpentano</i>	1.90	2.50	4.30	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>n-hexano</i>	1.40	2.00	3.60	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>2,4-dimetilpentano</i>	1.10	0.30	1.70	3.30	0.00	0.00	0.00
<i>benceno</i>	6.60	0.50	1.40	0.27	3.20	0.00	0.00
<i>tolueno</i>	14.20	0.90	4.70	78.30	8.40	93.10	0.00
<i>etilbenceno</i>	2.00	0.04	0.60	1.40	1.00	0.00	0.00
<i>p-xileno</i>	6.50	0.04	1.40	8.10	0.00	6.90	0.00
<i>o-xileno</i>	3.90	0.04	0.85	8.60	0.00	0.00	0.00
<i>cloroformo</i>	0.00	0.00	0.00	0.00	11.60	0.00	0.00
<i>1,1,1-tricloroetano</i>	0.00	0.00	0.00	0.00	31.60	0.00	55.10
<i>tricloroetileno</i>	0.00	0.00	0.00	0.00	16.80	0.00	33.30
<i>percloroetileno</i>	0.00	0.00	0.00	0.00	27.40	0.00	11.60
<b>TOTAL</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>



### **1.3 Problemática**

La importancia de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) generados por la actividad humana en la química atmosférica se estableció en los años cincuenta en los estudios realizados sobre el smog de Los Ángeles. En dichos estudios se identificó el papel clave de la oxidación de estos compuestos, en presencia de luz solar y óxidos de nitrógeno, como una fuente de ozono y otros oxidantes.

A raíz de estos estudios, el smog fotoquímico ha sido detectado en casi todas las grandes ciudades a niveles que sobrepasan los valores establecidos de protección de la salud humana. Sin embargo, a pesar de la importancia que han cobrado últimamente los COVs, son escasas las investigaciones llevadas a cabo para su identificación, determinación y cuantificación, especialmente en ambientes rurales.

Hay que tener en cuenta la composición cualitativa de la mezcla de compuestos orgánicos en la atmósfera, ya que unos COV's reaccionan más eficazmente que otros, es decir, que tienen entre sí diferente capacidad de generación de oxidantes fotoquímicos, como consecuencia de sus distintas reactividades y estructura. Entre ellos, el ozono suele ser considerado como el más importante debido a las altas concentraciones del mismo que pueden alcanzarse (hasta varios cientos de ppb) y a los importantes efectos documentados en la salud humana, plantas y materiales (Gómez, 2009).

Debido al gran número de COV's, no se conocen completamente sus efectos, sin embargo, para algunos de ellos, como el benceno, se ha reconocido su papel carcinogénico. En general, la exposición a largo plazo a los compuestos orgánicos volátiles puede causar lesiones del hígado, riñones y el sistema nervioso central. La exposición a corto plazo puede causar irritación de los ojos y las vías respiratorias, dolor de cabeza, mareo, trastornos visuales, fatiga,



pérdida de coordinación, reacciones alérgicas de la piel, náusea y trastornos de la memoria (SEMARNAT, 2003).

#### **1.4 Instrumentos regulatorios sobre contaminantes atmosféricos en México**

En México, los instrumentos regulatorios para la calidad del aire incluyen la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), el Reglamento en Materia de Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica y las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) para el control de los niveles de emisiones de contaminantes a la atmósfera provenientes de fuentes determinadas.

En México existen normas de calidad del aire para los siguientes contaminantes atmosféricos: bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), bióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ), partículas suspendidas totales (PST), partículas menores a diez micrómetros de diámetro ( $\text{PM}_{10}$ ) y plomo (Pb). Estas normas son emitidas por la SEMARNAT.

Para cada uno de los compuestos citados se cuenta con un estándar o norma de calidad del aire que establece los niveles máximos permisibles de concentración de contaminantes que garanticen la salud de la población en general, incorporando un margen de seguridad. Las normas son observadas por las autoridades federales y locales que tengan a su cargo el desarrollo y aplicación de los programas de política ambiental (Menéndez, 2006).

Por su parte, la SEMARNAT emite una serie de NOM que regulan las emisiones de contaminantes provenientes de fuentes fijas y móviles donde se definen los niveles de emisiones de óxidos de azufre y otros compuestos de este elemento, de óxidos de nitrógeno, partículas suspendidas, compuestos orgánicos volátiles y monóxido de carbono. El propósito de esta regulación es la protección a la salud de la población y de los ecosistemas, lo cual se logra



regulando la calidad del aire en las cuencas atmosféricas. En la tabla 3 se pueden observar las NOM's referidas a los COV's.



Tabla 3. Normas Oficiales Mexicanas referidas a COV's.

<b>Norma Oficial Mexicana</b>	<b>Niveles máximos permisibles de emisiones a la atmósfera</b>
NOM-040-SEMARNAT-1993	Partículas sólidas y control de emisiones fugitivas provenientes de industrias productoras de cemento
NOM-092-SEMARNAT-1993	Requisitos de los sistemas de vapores de gasolina en estaciones de servicio y autoconsumo ubicadas en el Valle de México
NOM-093-SEMARNAT-1993	Eficiencia de laboratorio de los sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio y autoconsumo
NOM-121-SEMARNAT-1997	Compuestos orgánicos volátiles provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías de la industria automotriz así como el método para calcular sus emisiones
NOM-123-SEMARNAT-1998	Establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles (COV's), en la fabricación de pinturas de secado al aire base solvente y para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos



## **1.5 Métodos de control para emisiones de COV's**

Para alcanzar los estándares de emisiones establecidos en las NOM o por programas específicos (Proaire de la Zona Metropolitana del Valle de México, por ejemplo) se están aplicando y/o desarrollando varias técnicas para el tratamiento de gases emitidos. Los métodos para el control de COV's en emisiones de fuentes fijas se pueden clasificar en dos grandes grupos: los métodos fisicoquímicos y los métodos biológicos (Fombuena, 2009).

### **1.5.1 Métodos biológicos**

Los métodos biológicos 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 (Fombuena, 2009).

Los sistemas biológicos de tratamiento de aire, son considerados como tecnologías limpias (tecnologías verdes) con base en los siguientes aspectos:

- Requieren de menor uso intensivo en energía (menor impacto ambiental y costo de operación).
- No utilizan sustancias peligrosas para su operación.
- No requieren condiciones extremas de trabajo.
- Al igual que la oxidación térmica y la catalítica, el contaminante es destruido en lugar de sólo transferirse de fase.
- El CO<sub>2</sub> producido asociado con esta tecnología es mucho menor al generado por la incineración térmica al no usar combustibles suplementarios.



Los equipos empleados para la purificación biológica de gases pueden subdividirse en tres tipos: biofiltro de lecho fijo (BLF), biofiltro de lecho escurrido (BLE) y biolavadores. 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 líquida. Como ejemplo, en la figura 1 se muestra un esquema de un biofiltro de lecho fijo (Estrucplan, 2004).

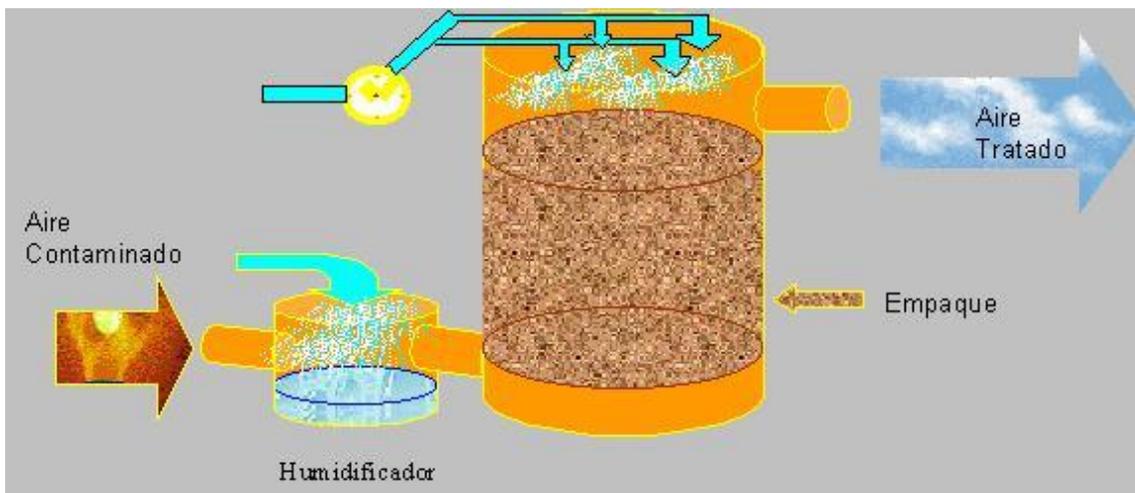


Figura 1. Esquema de biofiltro de lecho fijo.

Existen actualmente numerosas aplicaciones a nivel industrial de la biofiltración para una gran variedad de aplicaciones, como es el caso de los Estados Unidos de América, Canadá, Alemania, Holanda, Italia, Nueva Zelanda, Dinamarca, Australia, Inglaterra, Colombia y México. La tendencia actual involucra el perfeccionamiento de la biofiltración tradicional hacia equipos de alto desempeño para el tratamiento de emisiones con concentraciones altas de compuestos recalcitrantes utilizando microorganismos previamente seleccionados y adaptados. Sin embargo, existen pocos reportes acerca de la implementación de este tipo de procesos a nivel industrial y, por consiguiente, de las técnicas de escalamiento correspondientes (Estrucplan, 2004).



### **1.5.2 Métodos fisicoquímicos**

Los métodos fisicoquímicos se utilizan para el control de compuestos gaseosos tales como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , ozono ( $\text{O}_3$ ), CO y COV's, entre éstos métodos se encuentran los procesos como: absorción, adsorción, condensación y oxidación catalítica y/o incineración térmica. Estos métodos tienen desventajas inherentes. Los oxidantes químicos son costosos y en algunos casos peligrosos. En ciertas ocasiones el contaminante 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).

### **1.5.3 Adsorción**

La adsorción se refiere a procesos donde las moléculas de COV's son removidas de la corriente gaseosa al transferirse a la superficie sólida del adsorbente. Existen dos tipos de procesos de adsorción: adsorción química y adsorción física.

La *adsorción química* se da cuando las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, en este caso se forman y/o se rompen enlaces, el calor de adsorción tiene intervalos de valores análogos a los de una reacción química hasta unas 100 Kcal. La adsorción química no va más allá de una monocapa en la superficie, por lo tanto la isoterma de Langmuir predice el calor de adsorción independiente de la fracción de superficie cubierta en el equilibrio. Éste proceso no es utilizado en sistemas de control de



contaminantes gaseosos por la dificultad que implica la regeneración del adsorbente.

En la *adsorción física*, la molécula contaminante es ligeramente retenida en la superficie del adsorbente por débiles fuerzas electrostáticas, de manera que el material puede ser fácilmente regenerado. El carbón activado es el adsorbente más utilizado hoy en día para retirar COV's. Los adsorbentes de carbón que existen en el mercado son tres tipos: granular activado, polvo activado y fibra de carbono. También pueden ser utilizados: sílica gel, zeolita, alúmina y resinas poliméricas.

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 concentrar y almacenar vapores orgánicos. Como es no polar, tomar muestras en ambientes con humedad relativa alta no ofrece los problemas que la sílica gel (Gamboa, 2001).

Estos sistemas alcanzan eficiencias de remoción altas, entre 95 y 98% al utilizar carbón activado.

#### ***1.5.4 Adsorción de gases sobre sólidos***

Cuando una molécula de gas golpea una superficie sólida, puede rebotar o quedar fijada 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).

Para el caso de la adsorción física o fisisorción las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Este hecho define todas las características propias de la adsorción:

- 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 propias moléculas del fluido.
- Es un proceso exotérmico, en el que el calor liberado es semejante a la entalpía de condensación de la sustancia adsorbida (aprox. 20-40 kJ/mol).
- 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  $\Delta H_{ads}$  para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la  $\Delta H_{ads}$  para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación, como se muestra en la figura 2 (Universidad de Valencia, 2009).

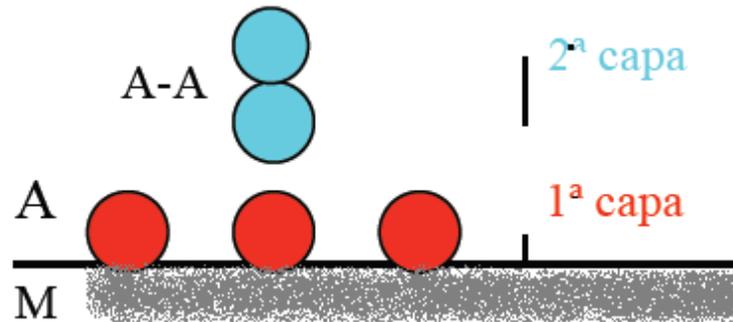


Figura 2. Fisisorción en multicapas.

## 1.6 Carbón activado

En la actualidad está ampliamente implantado el empleo de carbón activado en diversos campos de la industria, tales como la industria de los azúcares, la industria química, la industria farmacéutica, etc. y además, se está incrementando su uso cada vez más en el tratamiento de gases, aguas residuales y en procesos industriales, ya que el carbón activado, es la sustancia adsorbente por excelencia. Esta elevada capacidad de adsorción de diversas sustancias, junto con la gran facilidad y rapidez de eliminación del medio tratado y la posibilidad de, una vez agotado, ser regenerado para su reutilización, permite un tratamiento eficaz y barato en múltiples aplicaciones, en muchas de las cuales es un producto insustituible (Fombuena, 2009).

### 1.6.1 Definición

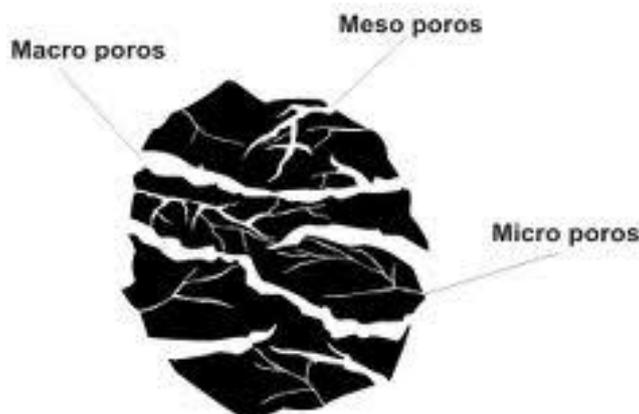
El carbón activado es un término general que denomina a toda una gama de productos derivados de materiales carbonosos. Es un material que tiene un área superficial excepcionalmente alta.



El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente a través de un proceso de carbonización, para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna (Fombuena, 2009).

Se caracteriza por tener un área superficial (alrededor de 500 a 1500 m<sup>2</sup> por gramo) con una elevada cantidad de poros muy 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.

Los poros varían en tamaño desde “microporos” de  $< 20 \text{ \AA}$ , “mesoporos” de  $20 \text{ \AA}$  a  $100 \text{ \AA}$ , hasta “macroporos” de más de  $100 \text{ \AA}$ . En la figura 3 se muestra una representación esquemática de los poros del carbón activado. El área de superficie del carbón activado varía dependiendo de la materia prima y del proceso de activación (Apelsa, 2004).



*Figura 3. Representación esquemática de los poros del carbón activado.*

El carbón activado posee la virtud de adherir o retener en su superficie uno o más componentes (átomos, moléculas, iones) del fluido que está en contacto con él. Este fenómeno se denomina poder adsorbente (Apelsa, 2004). Es utilizado para adsorber lo siguiente:



- contaminantes orgánicos
  - colores, olores y sabores desagradables
  - volátiles
  - insecticidas, pesticidas, plaguicidas, herbicidas, detergentes
  - derivados del petróleo
  - compuestos con trihalometanos
  - compuestos fenólicos
- sustancias activas al azul de metileno
- sustancias halogenadas (I, Cl, Br, F)
- ozono residual
- sólidos pesados (plomo, mercurio)
- gases
- turbiedad
- materia disuelta
- algas
- 

### 1.6.2 Materias primas del carbón activado

El carbón activado se prepara a partir de diferentes materias primas como por ejemplo carbón, turbas, madera, petróleo, etc, calentados a altas temperaturas, cercanos a los 1000 °C , en ausencia de oxígeno. El resultado es una sustancia con millones de poros microscópicos en su superficie. El enorme conjunto de poros ofrece una gran área superficial que facilita el proceso de adsorción de partículas. Mediante este proceso las partículas quedarán adheridas a la superficie del carbón.

Las materias primas usadas en la producción de carbón activado son:

- Carbón bituminoso
- Huesos animales



- Cáscara de coco
- Lignita
- Residuales de petróleo
- Azúcar
- Madera
- Hueso de aceituna
- Hueso de durazno

### 1.6.3 Clasificación de carbones minerales

Existen diferentes tipos de carbones minerales en función del grado de carbonificación que haya experimentado la materia vegetal que originó el carbón, estos van desde la turba, que es el menos evolucionado y en que la materia vegetal muestra poca alteración, hasta la antracita que es el carbón mineral con una mayor evolución. Esta evolución depende de la edad del carbón, así como de la profundidad y condiciones de presión, temperatura, entorno, etc. en las cuales la materia vegetal evolucionó hasta formar el carbón mineral (Menéndez, 2006).

La clasificación de un carbón mineral se determina en función de criterios tales como su contenido en materia volátil, contenido en carbono fijo, humedad, poder calorífico, etc. Así, a mayor evolución, mayor es el contenido en carbono fijo y mayor el poder calorífico, mientras que disminuyen su humedad natural y la cantidad de materia volátil.

Existen varias clasificaciones de los carbones según su carbonificación. Una de las más utilizadas divide a los carbones de mayor a menor contenido de carbono en: antracita, bituminoso bajo en volátiles, bituminoso medio en volátiles, bituminoso alto en volátiles, sub-bituminoso, lignito y turba (Menéndez, 2006).



En cuanto a los parámetros de evolución estos también pueden variar de una clasificación a otra, aunque unos valores promedio podrían ser los que se citan en la tabla 4.

Tabla 4. Clasificación de carbones minerales según su carbonificación.

<b>Clasificación</b>	<b>Carbono fijo (%)</b>	<b>Humedad (%)</b>	<b>Materia volátil (%)</b>	<b>Poder calorífico (MJ/kg)</b>
<i>Antracita</i>	86-98	< 3	< 5	23-33
<i>Bituminoso (Hulla)</i> <i>(bajo, medio y alto en volátiles)</i>	45-86	05-10	10-30	24-35
<i>Sub-bituminoso</i>	35-45	15-30	30-40	20-21
<i>Lignito</i>	25-42	40-60	40-50	10-20
<i>Turba</i>	< 25	-	-	-

La antracita es el carbón mineral de más alta evolución y presenta una ignición difícil, además de una mayor dureza, densidad y brillo que el carbón bituminoso. El carbón bituminoso se utiliza para su combustión en centrales térmicas y para la producción de coque metalúrgico. Los *Carbones Sub-Bituminosos* presentan propiedades intermedias entre las del lignito y los carbones bituminosos, normalmente se utilizan en centrales térmicas para la producción de energía. Los lignitos también denominados lignitos pardos, se usan principalmente en la producción de energía en centrales térmicas. Por último se sitúa la turba que es un material orgánico compacto que constituye la



primera etapa del proceso por el que la vegetación se transforma en carbón mineral (Menéndez, 2006).

Durante el desarrollo de este proyecto se trabajó con distintos tipos de carbón, de los cuales se eligieron tres carbonos activados comerciales de distinto origen: Picatíf cuyo material de fabricación es madera, CG-700 proveniente de la cáscara de coco y Carboactiv de origen mineral.

#### **1.6.4 Obtención del carbón activado**

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

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 4 (Ponce, 2005).

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



Figura 4. Diagrama de la activación física del carbón activado.

La activación química combina las etapas de carbonización y activación (a una temperatura de  $\approx 500$  °C). El cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) y el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 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 5 (Ponce, 2005).



Figura 5. Diagrama de la activación química del carbón activado.

### 1.6.5 Tipos de carbón activado

Considerando el tipo de materia prima de la cual proviene el carbón activado ya sea vegetal o de huesos de animales. El carbón de hueso tiene aproximadamente 10% de carbono, mientras que el vegetal hasta de un 98%. Según su uso el carbón activado puede dividirse en (Ponce, 2005):

- *Carbón activado para adsorber gases.* Sus poros son más pequeños que los del carbón para líquidos. Se usan como materias primas cáscaras de nueces, carbón y hulla principalmente.
- *Carbón activado para el tratamiento de líquidos.* Muchos carbones para gases no son efectivos para tratar ciertos líquidos. Los materiales menos densos así como los que tienen una amplia distribución de poros e incluyen poros de distintos tamaños son más apropiados para tratar líquidos.



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

### 1.6.6 Carbón activado en polvo (CAP)

Los CAP presentan tamaños menores de 100 micrómetros, siendo los tamaños típicos entre 15 y 25 micrómetros, como se muestra en la figura 6, con carbón activado pulverizado de cáscara de coco.



*Figura 6. Carbón activado en polvo.*

El carbón en polvo generalmente se utiliza en combinación con los tratamientos de clarificación, inyectado de forma continua en el agua con reactivos de floculación.

Las propiedades físicas de un CAP más importantes son la densidad global o aparente y que es filtrable. La capacidad de un carbón para ser separado por filtración se controla a través de la forma de sus partículas y de la distribución de tamaños. La densidad aparente es la masa de carbón por unidad de volumen. A mayor densidad global, mayor capacidad para eliminar un adsorbato por unidad de volumen de adsorbente (La Chira, 2009). En la tabla 5 se muestran las ventajas y desventajas del carbón activado en polvo.



Tabla 5. Ventajas y desventajas del carbón activado en polvo.

<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<p>Aproximadamente de dos a tres veces más baratos que los carbones en grano.</p> <p>Pueden dosificarse en exceso, en caso de puntas de contaminación.</p> <p>Su cinética de adsorción es rápida, puesto que su superficie es fácilmente accesible.</p>	<p>Dificultad para eliminar las últimas trazas de impurezas, sin añadir un exceso de carbón activado</p>

### 1.6.7 Carbón activado granular (CAG)

Los CAG presentan un tamaño medio de partícula entre 1 y 5 mm. Los CAG pueden dividirse en dos categorías (figura 7):

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



*Figura 7. Tipos de carbón activado granular.*

Los carbones activados troceados se obtienen por molienda, tamizado y clasificación 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. Existen además otras formas de adsorbentes de carbón, como las fibras de carbón activadas, las telas y los filtros de carbones activados, las estructuras monolíticas, las membranas de carbón, etc (La Chira, 2009).

El carbón en grano se utiliza en forma de lecho filtrante atravesado por el fluido a tratar, cuyas impurezas se someten así a una extracción metódica. En efecto, el fluido, progresivamente liberado de sus contaminantes, encuentra fracciones de carbón activado cada vez menos saturadas y, por lo tanto, cada vez más activas.

Para los carbones granulares las propiedades físicas más importantes 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 el desgaste durante el manejo y la regeneración. Las pérdidas son menores en los carbones más duros. También la friabilidad del carbón usado en los lechos determina la velocidad con que las partículas se rompen y se hacen más pequeñas, perdiéndose durante la operación de lavado del lecho o escapando del mismo durante el funcionamiento normal, como sucede con otros medios porosos.



La primera consideración en el diseño de un sistema de adsorción con carbón activado granular es la selección del carbón. La manera más precisa de realizarla es mediante pruebas dinámicas en columnas piloto basándose en (La Chira, 2009):

- La materia prima de la que parte el carbón activado granular.
- Las especificaciones y normas de calidad.
- Isotermas de adsorción.

En cuanto a la elección del carbón activado, principalmente se determina por el tamaño de los poros predominantes de éste, ya que es posible predecir el tipo de moléculas que se retendrán de manera preferencial (Ponce, 2005).

La segunda propiedad del carbón activado granular en orden de importancia es la dureza, que también depende de la materia prima. Cuando la mayoría de los contaminantes son de bajo peso molecular, el carbón activado granular más adecuado, por su diámetro de poros, suele ser de concha de coco.

Por otro lado, si los contaminantes son de alto peso molecular, los carbones de madera o los ligníticos son los más apropiados. Aquí surge el problema de la falta de dureza de los mismos. En este caso puede requerirse que éstos se hayan sometido a un proceso de peletización que les brinde la dureza que no tienen de manera natural.

Para conocer estas especificaciones ya mencionadas, son propiedades del carbón activado granular que reporta el fabricante, y que, entre otras cosas, sirven como apoyo en la preselección de carbones.

Finalmente, las isotermas de adsorción son resultados de estudios con los que se determina la máxima capacidad que tiene un adsorbente en la retención de un soluto o de una mezcla de solutos. Los datos de isotermas de adsorción pueden encontrarse en la literatura, o bien pueden determinarse mediante pruebas como los análisis BET (Fombuena, 2009).



### 1.6.8 Carbón activado como adsorbente

El carbón activado posee la capacidad de adsorber, que consiste en un fenómeno fisicoquímico en el que un sólido, llamado adsorbente, atrapa en sus paredes a cierto tipo de moléculas, llamadas adsorbatos, y que están contenidas en un líquido o un gas.

Desde el punto de vista químico, el carbón activado está compuesto prácticamente de átomos de carbono puro combinados en forma de placas gráficas (La Chira, 2006). Estas placas están separadas y tienen distintas orientaciones, por lo que existen espacios entre ellas, denominados poros, que brindan al carbón activado su principal característica: una gran área superficial, y por lo tanto, una alta capacidad adsorbente. El área de la mayoría de los carbones activados comerciales está entre 500 y 1,500 m<sup>2</sup>/g.

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 g del contaminante (Ponce, 2005).

Características importantes que debe reunir un buen adsorbente:

- *Alta capacidad de adsorción.* La relación de equilibrio entre las fases influye en la eficacia con que se alcanza la capacidad final y, en muchos casos, controla la capacidad real del soluto.
- *Tamaño de poro.* De una a cinco veces el diámetro de la molécula de dicha sustancia para garantizar la necesaria resistencia mecánica y facilidad de manejo, produciendo la menor pérdida de carga posible tanto en lechos fijos como en los móviles o fluidizados (líquido y gas).



- *Costo*, tanto de la materia prima como del proceso de fabricación.
- *Fácil regeneración*; por desorción, especialmente en el caso de los procesos continuos (La Chira, 2006).

### **1.6.9 Propiedades y condiciones que afectan la adsorción en un carbón activado**

La adsorción en carbón activado se ve afectada por diversas propiedades tanto del carbón como del adsorbato, así como por las condiciones de operación, como la presión y temperatura del gas o el líquido en el que se lleva a cabo este fenómeno. A continuación se listarán de una manera organizada:

➤ *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).

➤ *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 ramificadas y las que tienen ligados átomos de cloro bromo o 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 en la recolección, se consigue 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, como la sílica gel o el carbón activado, cuyas áreas superficiales son grandes, sin restringir el flujo del gas a través del lecho de gránulos. Un adsorbente granular puede retener hasta 40% de su peso en adsorbato.
  - c) *La temperatura.* La temperatura ambiente, o más baja, favorece la adsorción.
  - d) *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 de la muestra.
  - e) *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. HCHO, NH<sub>3</sub> o HCl pueden adsorberse químicamente, lo cual involucra una reacción química, o ser absorbidos. La eficacia es mayor cuanto mayor es la afinidad del gas contaminante por el sustrato (Gamboa, 2001).

### 1.6.10 Aplicaciones y usos

El carbón activado es el adsorbente más versátil por su elevada área superficial, distribución polimodal de tamaños de poro, estructura porosa en forma de rendija y por su capacidad de presentar diferentes tipos de naturaleza química en su superficie. Es necesario mencionar que aunque sólo alrededor de un 20% del carbón activado producido está destinado a aplicaciones en fase gaseosa, suele ser mucho más caro, y en cuanto a costo supone alrededor del



40% del valor total del carbón activado vendido. La mayor parte del carbón activado utilizado es granular de tipo troceado o conformado y las principales aplicaciones son: recuperación de disolventes, control de las emisiones de vapores de gasolina, control de gases industriales, separación de gases, eliminación de olores en depuradoras de aguas residuales, soporte de catalizadores, etc.

Los carbones activados que se utilizan en aplicaciones en fase líquida difieren fundamentalmente de los de fase gaseosa en la distribución de tamaños de poros, puesto que los primeros deben tener un mayor volumen de macroporos para facilitar la difusión de los líquidos a los meso y microporos. La aplicación puede requerir carbón activado en polvo, granular (el tamaño medio del carbón en polvo es 15-20  $\mu\text{m}$ , mientras que el granular suele ser 0,3-3,0 mm), y la selección se basa fundamentalmente en el grado de purificación que se requiera (Menéndez, 2006).

El carbón activado tiene una amplia gama de aplicaciones tanto en polvo como granular en medios líquido y gaseoso.

En medio gaseoso encuentra sus aplicaciones en el almacenamiento y separación de gases, en máscaras antigás, protección antirradiactiva en plantas nucleares, desodorizante de productos alimenticios, además hoy tiene amplias perspectivas de aplicación como soporte catalítico y como catalizador (Menendez, 2006).

En general, el carbón pulverizado se aplica en medio líquido mientras el granulado puede ser aplicado en ambos medios (líquido y gas).



## 1.7 *El carbón activado para los gases y el aire*

Para la purificación de aire y de gases, utilizamos en general carbón activado extruido o de grano grueso (carbón activado granular) (La Chira, 2009). Las aplicaciones típicas para gases y aire son:

- Purificación del aire y protección medioambiental: extracción de solventes y de hidrocarburos, desaromatización, purificación de aire procedente de aparatos de aire acondicionado y de campanas extractoras, tratamiento de gases producidos por el humo. El carbón activo en polvo se utiliza para extraer dioxinas, mercurio y otros oligoelementos.
- La purificación de gases de proceso: extraer contaminaciones en gas hidrógeno, gas natural, dióxido de carbono, gas procedente de vertederos, etc.; recuperación de solventes, etc.;
- Medios de protección de la respiración: máscaras antigás, extracción de sustancias nocivas y tóxicas;
- La ventilación de tanques de almacenamiento;
- Extracción de componentes inorgánicos en gases; tamices moleculares (La Chira, 2009).

### *Factores que influyen en la adsorción de compuestos presentes en el aire*

- El tipo de compuesto que desea ser eliminado: En general, los compuestos de alto peso molecular, baja presión de vapor/alto punto de ebullición y alto índice de refracción son mejor adsorbidos.
- La concentración: Cuanto mayor sea la concentración, mayor será el consumo de carbón.
- La temperatura: Cuanto más baja sea la temperatura, mejor será la capacidad de adsorción.



- Presión: Cuanto mayor sea la presión, mayor será la capacidad de adsorción.
- Humedad: Cuanto más baja sea la humedad, mayor será la capacidad de adsorción (Apelsa, 2004).

### ***1.8 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” de 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 según lo previsto por las isothermas presentadas por Vázquez Q. en la tesis de Licenciatura “Caracterización de Carbón Activado para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles emitidos en refinerías” (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 se encuentre 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 una segunda zona donde ocurre la adsorción dinámica, llamada zona de transferencia de masa, y su profundidad depende de varios factores, como del 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 de  $C/C_0$  vs tiempo, o vs volumen del fluido, describe el incremento en la relación de las concentraciones del influente y efluente 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 8 (Faust, 1999).

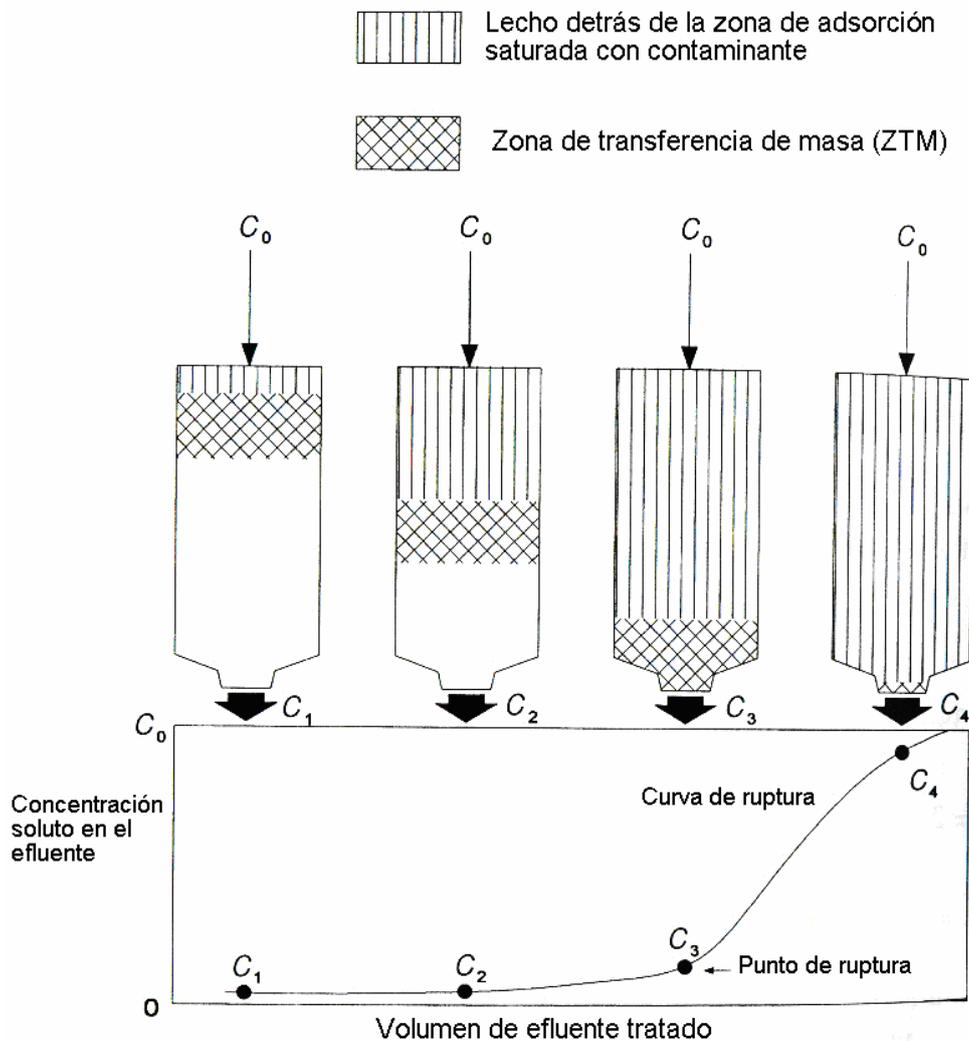


Figura 8. Esquema que muestra el perfil de concentración, transferencia de masa y la curva de ruptura de una columna empacada



## 1.9 Curvas de ruptura

Los perfiles de concentración ( $C/C_0$ ) se pueden predecir y utilizar para calcular la curva de concentración frente al tiempo para el fluido que abandona el lecho, esta curva recibe el nombre de curva de ruptura (figura 9), donde  $C/C_0$  es la relación de concentraciones (concentración relativa) correspondiente al fluido ( $C$ ) y a la alimentación ( $C_0$ ).

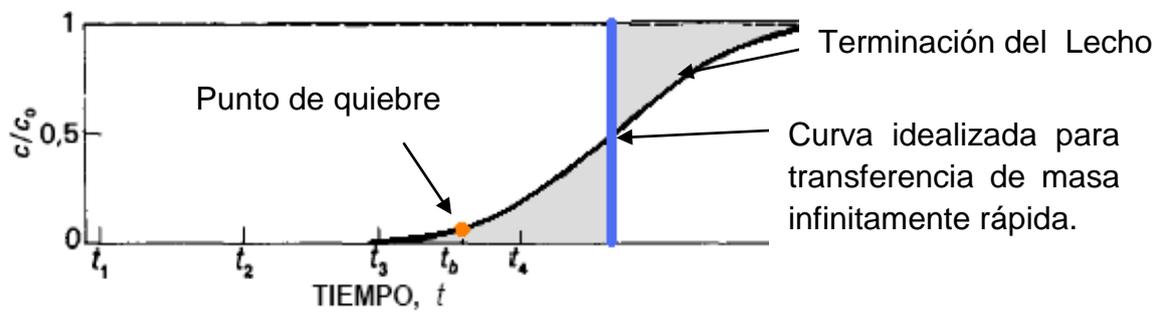


Figura 9. Curva de ruptura para adsorción.

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  $t_b$  se dice que el sistema ha alcanzado el "punto de ruptura". Con frecuencia el punto de ruptura se toma como una concentración relativa de 0.05 o 0.10, puesto que solamente la última porción de fluido tratado posee la concentración más elevada.



Si la adsorción 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 como se observa en la figura 5. 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 en la figura 10a, y se utilizará la mayor parte de la capacidad del sólido hasta el punto de ruptura (McCabe, 1991).

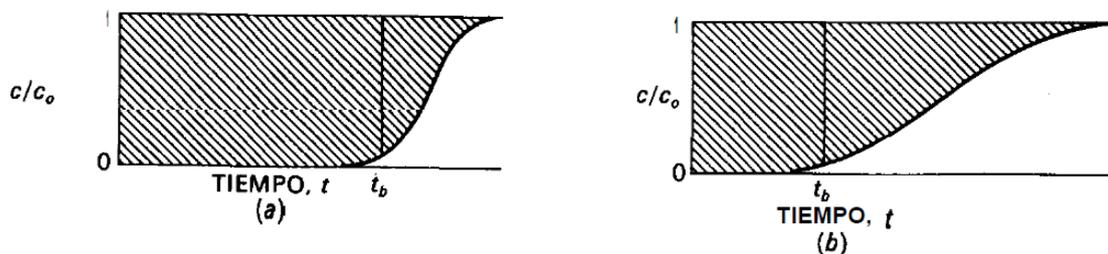


Figura 10. Curvas de ruptura para: (a) una estrecha; (b) una amplia zona de transferencia de masa.

Cuando la zona de transferencia de masa coincide con la altura del lecho, la curva de ruptura está extendida, como en la figura 10b, 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).

### ***1.10 Zona de Transferencia de Masa (ZTM)***

Cuando un contaminante presente en un fluido pasa a través de un lecho de adsorbedores, 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. Tal situación se ilustra en la figura 8 (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 ZTM:

1. El tipo de adsorbente.
2. El tamaño de partícula del adsorbente (depende de la máxima caída de presión).
3. La profundidad del lecho adsorbente.
4. La velocidad del fluido.
5. La temperatura de la corriente del fluido y del adsorbente.
6. La concentración de los contaminantes a remover.
7. La presión del sistema.
8. La eficiencia de remoción requerida.
9. 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).



## 2 Metodología

La selección de los COV's a utilizar se realizó con base a un estudio realizado en el año 2009 para la Refinería de Salina Cruz, donde se reporta que estos compuestos son emitidos con más frecuencia a la atmósfera, entre estos se encuentran: el ciclohexano, hexano, heptano y tolueno (Durán, 2009). En la tabla 6 se reportan propiedades físicas de los compuestos seleccionados a condiciones normales (20 °C y 1 atm), de estos COV's destinados para el presente estudio.

Tabla 6. Propiedades físicas de ciclohexano, hexano, heptano y tolueno.

	<b>Ciclohexano</b>	<b>Hexano</b>	<b>Heptano</b>	<b>Tolueno</b>
<b>Fórmula molecular</b>	$C_6H_{12}$	$C_6H_{14}$	$C_7H_{16}$	$C_7H_8$
<b>Peso molecular (g/mol)</b>	84.18	86.17	100.2	92.14
<b>Estado físico</b>	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
<b>Diámetro cinético <math>\sigma</math> (nm)</b>	0.61	0.43	0.43	0.67
<b>Punto de ebullición</b>	80.74	69	98	110.6
<b>Presión de vapor (torr) (28 °C)</b>	102.29	157.96	47.88	29.88

Las presiones de vapor presentadas en la tabla 6, fueron calculadas a temperatura de 28 °C, a la cual se realizaron las curvas de ruptura, con ayuda de la ecuación 1 (Reid, 1987).



$$\ln \frac{P^V}{P_C} = \frac{1}{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)} \left[ A \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) + B \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{1.5} + C \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^3 + D \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^6 \right] \quad (1)$$

Donde:

- A, B, C, D= constantes de Antoine.
- T= temperatura de operación en K.
- T<sub>c</sub>= temperatura crítica del compuesto en K
- P<sup>V</sup>= presión de vapor del compuesto en bar.
- P<sub>C</sub>= presión crítica del compuesto en bar.

## 2.1 Descripción del Equipo

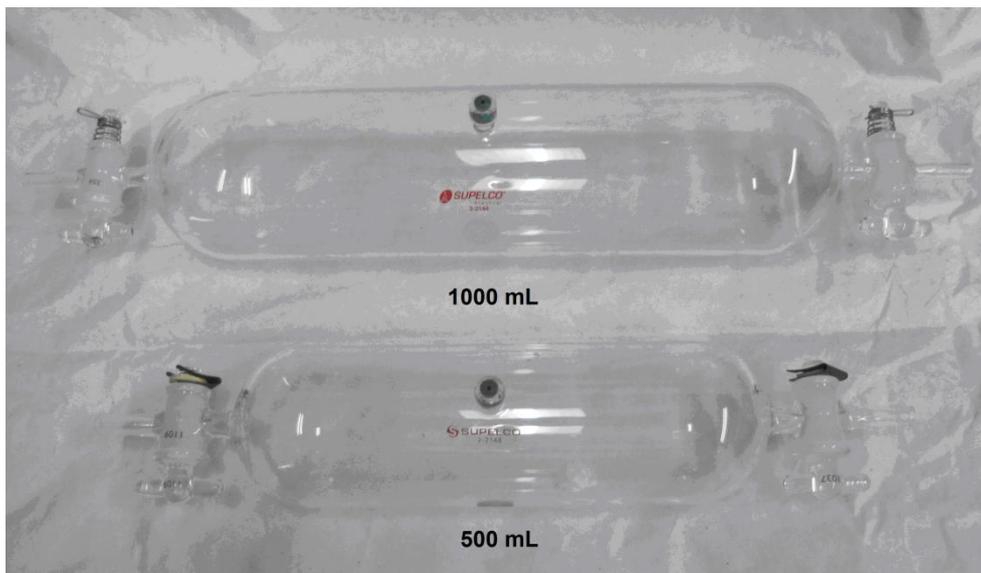
Para la cuantificación de las concentraciones de COV's en las curvas de calibración y en las curvas de ruptura se utilizó un cromatógrafo de la marca Agilent Technologies modelo 7890A (figura 11), la identificación de los compuestos se realizó utilizando un detector de ionización de flama (FID).

Los datos compilados a partir de las muestras (el resultado de los detectores) se digitaliza y puede enviarse a un sistema de análisis de datos automatizado (ChemStation de Agilent), donde se analizan y se emiten informes con un resumen de los resultados. La ChemStation de Agilent puede utilizarse también para crear y guardar métodos y secuencias que se envían al GC a través de una red.



*Figura 11. Cromatógrafo 7890A de Agilent Technologies.*

Para el muestreo de los gases seleccionados (ciclohexano, hexano, heptano y tolueno) se utilizarán dos balas de vidrio marca Supelco con capacidad de 500 mL y otra de 1000 mL (figura 12), éstas fueron utilizadas para la elaboración de las curvas de calibración y así obtener la muestra de COV's y ser analizada en el cromatógrafo de gases.



*Figura 12. Balas de muestreo Supelco para gas.*

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. La temperatura máxima es de 325/350 °C. El diámetro de una columna afecta a cinco parámetros de suma importancia, a saber, eficiencia, retención, presión, velocidad de flujo del gas portador y capacidad. Las medidas de la columna son de 30 m X 320  $\mu\text{m}$  X 0.25  $\mu\text{m}$ , 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.

## **2.2 Condiciones del método cromatográfico**

Para establecer las condiciones de operación en el 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 7 se presentan las condiciones a las cuales se logró tener una buena separación de los compuestos utilizados.

*Tabla 7. Condiciones del método cromatográfico.*

<b>Parámetro</b>	<b>Especificaciones</b>
<i>Flujo de Gas acarreador (mL/min)</i>	<i>45</i>
<i>Tipo de detector</i>	<i>FID</i>
<i>Temperatura del Horno (°C)</i>	<i>50</i>
<i>Temperatura del Inyector (°C)</i>	<i>230</i>
<i>Temperatura del Detector (°C)</i>	<i>250</i>
<i>Modo de inyección</i>	<i>split</i>

La selección de las condiciones citadas se realizó para que los compuestos detectados tuvieran una buena resolución, así como una buena separación y que esto no pudiera interferir en su integración o en su identificación.

### **2.3 Obtención de curva de calibración**

Para la cuantificación de los compuestos utilizados en las pruebas se requieren realizar curvas de calibración para relacionar el área del pico del cromatograma con la concentración de COV's utilizada. Para lo anterior se consideró que los gases generados son ideales, para lo cual se utilizó la ecuación (2) debido a que los compuestos fueron volatilizados a una presión de 585 mmHg y una temperatura de 28 °C.

$$PV = nRT \quad (2)$$

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's-Aire) no existen fuerzas intermoleculares relevantes a las condiciones mencionadas, debido a que se llevaron a cabo a la presión atmosférica.

Para conocer la concentración se requirió el cálculo del número de moles por cada componente, el cual se determinó pesando un volumen de muestra del líquido a volatilizar.

Con el número de moles del componente, 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 ecuación. 2.

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's. Lo anterior se representa en la ecuación 4.

$$n_1 + n_2 = \frac{PV}{RT} \quad (4)$$

Donde:

- $n_1$ = es el número de moles del compuesto a volatilizar
- $n_2$ = representa el número de moles de aire presentes

$$n_2 = \frac{PV}{RT} - n_1 \quad (5)$$

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

Para realizar el método de muestreo se procedió de la siguiente manera:



1. Una vez pesada la muestra se procedió a inyectarla a la bala de muestreo que se mantuvo envuelta con una cinta térmica que tuvo la función de calentar el gas y así alcanzar la temperatura a la cual se obtendrían las curvas de calibración. Se dejó reposar unos 15 minutos, esto para que la muestra se evaporara y para que la bala alcanzara una temperatura uniforme en todas sus partes.
2. Ya volatilizado el líquido a la temperatura establecida, se extrajeron 150  $\mu\text{L}$  de la mezcla contenida en la bala, para ser inyectado al cromatógrafo y de esta manera obtener el área del pico, que fue relacionada con la concentración ya conocida del compuesto. Las inyecciones fueron realizadas cada 5 min.
3. De los datos arrojados por cromatografía es importante tomar en cuenta el tiempo de retención, que es la característica principal para la identificación del compuesto. Este proceso se repite hasta que los datos obtenidos sean reproducibles. Esto fue llevado a cabo para cada uno de los compuestos implicados en el estudio.
4. Con los datos obtenidos en este proceso se procedió a graficar la concentración en ppm de cada compuesto contra su respectiva área, para que de esta manera se obtuviera una expresión que relacionara la concentración en función del área del pico del cromatograma.

## ***2.4 Montaje de sistema experimental***

El sistema experimental utilizado está compuesto de 5 secciones como se muestra en la figura 13: (a) sección de volatilización del compuesto, (b) dilución de los COV's, (c) muestreo de alimentación, (d) columna de adsorción y (e) muestreo de salida.

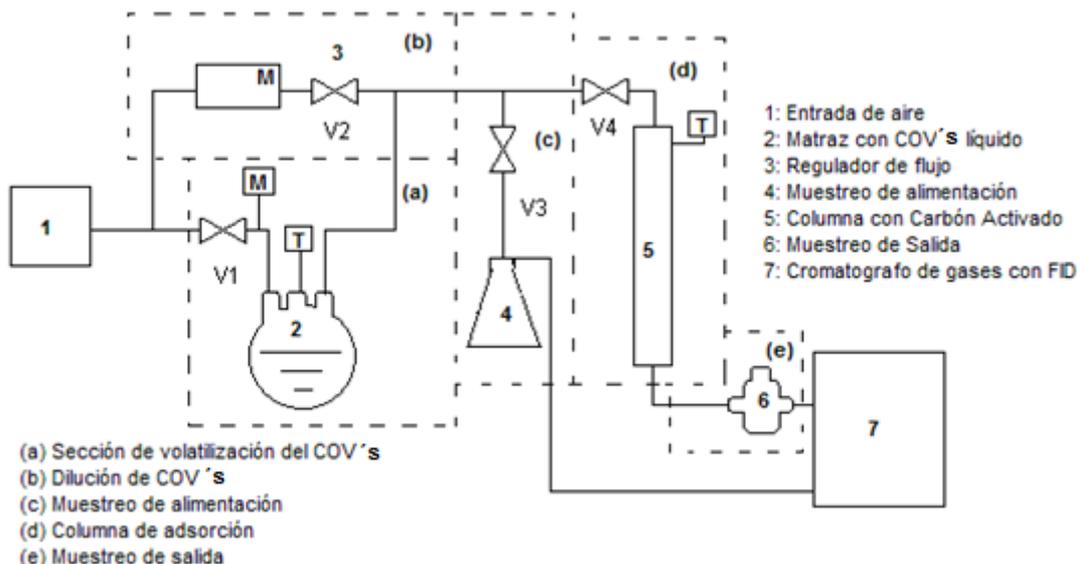


Figura 13. Esquema del sistema experimental para la adsorción de COV's.

En la sección de volatilización se almacenó el compuesto en estado líquido dentro de un matraz de tres bocas de 500 mL, el cual se encontraba a temperatura controlada por una mantilla de calentamiento utilizando un reóstato. En una de las bocas del matraz fue introducida una manguera para suministrar un flujo de aire, que a su vez fue regulado utilizando un flujómetro colocado entre el matraz y la alimentación del aire. La manguera al mismo tiempo funcionó como burbujeador, de tal manera que fue sumergida en el líquido, ésta tuvo pequeños orificios para que la burbuja emergiera con un diámetro pequeño a través de éstos. El nivel del líquido en el matraz se mantuvo lo suficientemente alto para proporcionar, a la burbuja, un tiempo de residencia suficiente para que se sature del compuesto volátil. Los cuidados que se tuvieron tanto en el diámetro de la burbuja como en el nivel del líquido fueron para que la burbuja alcanzara una saturación completa de cada uno de los COV's.

Del matraz sale una línea hacia la corriente donde fueron diluidos los COV's volatilizados con un flujo de aire controlado por un regulador de flujo electrónico. Al mezclarse las dos corrientes, fueron atrapados en un matraz



cerrado con una septa lo que sirvió para evitar fugas y tomar muestras de la mezcla para conocer la concentración antes de pasar por la columna con carbón activado.

La línea donde fueron mezcladas las dos corrientes continuó hasta llegar a la columna con CA, donde la combinación aire-COV's fue introducida por la parte superior de la columna. Dentro de ésta se utilizó 1.0 g de carbón activado con el cual fueron adsorbidos los COV's. El carbón activado fue soportado sobre una cama de fibra de vidrio de 5 cm de altura, debido a que la salida de la columna se encuentra a 1.5 cm de altura de la base de la misma. Se colocó fibra de vidrio debido a que ésta no es capaz de adsorber los vapores de los compuestos que fueron utilizados.

Por último se colocó una bala de muestreo, que fue conectada a la salida de la columna. Una salida de la bala utilizada fue adaptada con una septa la cual permitió tomar muestras y evitar fugas de la mezcla hacia el exterior.

Las líneas del sistema experimental, en su mayoría, son de acero inoxidable de 1/4 de pulgada, cédula 40, mientras que para las demás partes se utilizan mangueras de teflón de 1/8 de pulgada. Los materiales utilizados en el sistema fueron resistentes a la corrosión producida por los compuestos orgánicos utilizados.

Todo el sistema de tuberías fue cubierto con una cinta térmica que estaba conectada a un regulador electrónico de temperatura, esto para mantener la temperatura deseada y también evitar la menor pérdida de calor posible del sistema. En la figura 14 se muestra una fotografía del sistema experimental.

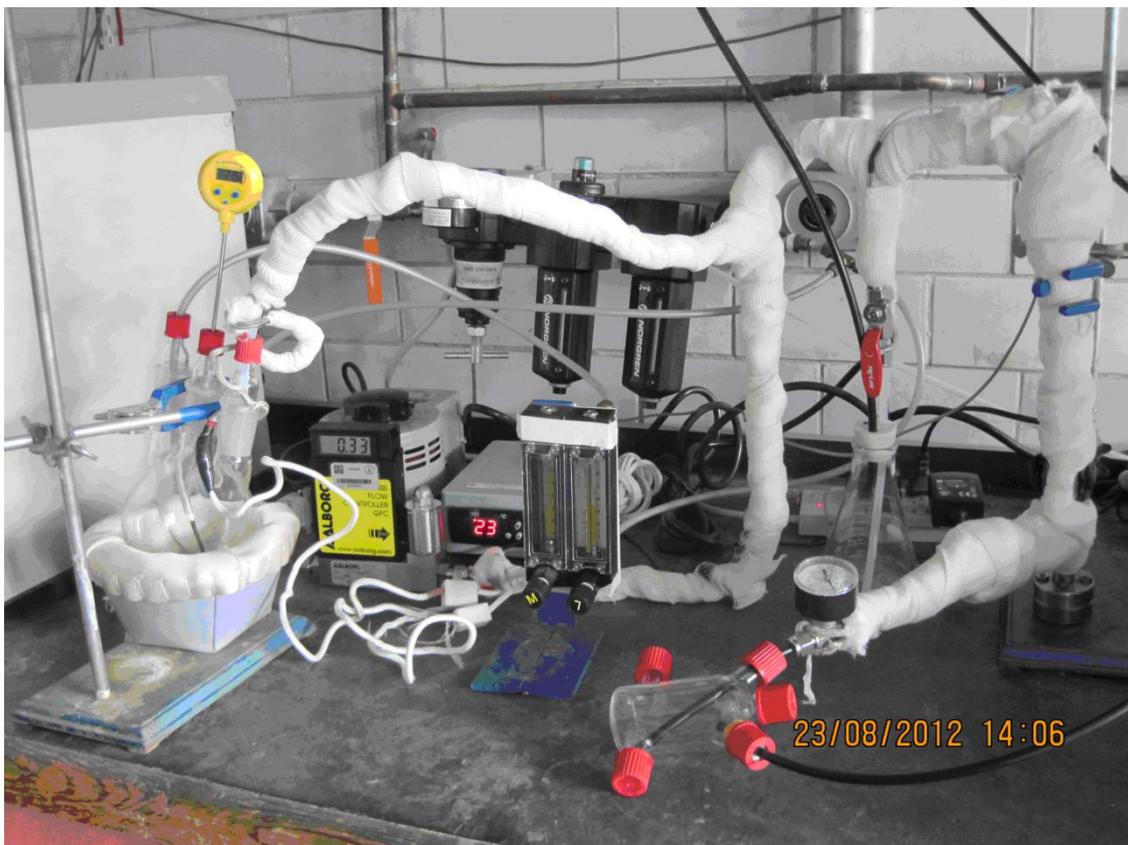


Figura 14. Fotografía del sistema experimental.

## 2.5 Material adsorbente (Carboactiv)

Para la realización de este estudio se utilizó carbón activado de tipo Carboactiv (Clarimex, México), estudios previos de caracterización concluyeron que este tipo de CA fue apropiado para la adsorción de estos COV's (Vázquez, 2012). El análisis realizado determinó que este tipo de material tiene una capacidad de adsorción máxima de 2.98 mmol/g. En la tabla 8 se muestran algunas de las propiedades obtenidas para este tipo de CA (Vázquez, 2012).



Tabla 8. Propiedades del Carbón Activado de tipo Carboactiv [21].

<b>Características</b>	<b>Especificaciones</b>
Área superficial ( $m^2/g$ )	659
Volumen de monocapa ( $cm^3/g$ )	151
Volumen de poro ( $m^3/g$ )	0,4
Diámetro de poro (nm)	2,41
Humedad al empacar (%)	4 máx
pH	Alcalino
Densidad Aparente ( $g/cm^3$ )	0.43-0.48
Cenizas (%)	12 máx

El carbón activado tipo Carboactiv es de tipo granular, producido a partir de carbón bituminoso, el cual es activado utilizando un proceso a alta temperatura y vapor de agua (Dalbert Internacional, 2011).

## 2.6 Tratamiento del carbón activado utilizado

Con la finalidad de tener el CA libre de humedad se realizó un tratamiento previo el cual consistió en calentarlo a 110 °C y mantenerlo a esta temperatura durante 2 horas en una estufa, para posteriormente introducirlo en un desecador y dejarlo enfriar.



## 2.7 Determinación teórica de la concentración de alimentación

Para el cálculo teórico de la concentración de alimentación del compuesto volatilizado, se ajustó el flujo de aire tanto de alimentación y el de volatilización del compuesto.

Para la determinación se consideró que la mezcla correspondía a una solución ideal, debido a que las condiciones a las cuales se trabajó, fueron de 585 mmHg de presión y la temperatura ambiente. 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 de un compuesto, es directamente proporcional a la presión atmosférica y la fracción del compuesto evaporado (ecuación 6).

$$P_V = P y_1 \quad (6)$$

Para conocer la fracción molar del compuesto evaporado en el matraz, de la ecuación 6 se obtiene la ecuación 7.

$$y_1 = \frac{P_V(T)}{P} \quad (7)$$

Donde:

- $P_V$  = es la presión de vapor del componente que se encuentra en función de la temperatura.
- $P$  = es la presión a la cual trabajó el sistema (presión atmosférica).

Una vez conocida la fracción de componente 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 de gas ideal (ecuación 8).

$$N_{mat} = \frac{PV}{RT} \quad (8)$$

En donde:



- $N_{mat}$  = es el número de moles de aire que entra al matraz (mol).
- $P$  = la presión atmosférica (mmHg).
- $V$  = es el volumen de aire que entra al matraz en un tiempo determinado (flujo de aire) (L).
- $R$  = la constante universal de los gases (L mmHg/mol K).
- $T$  = que es la temperatura que alcanza el sistema (K).

Fue importante conocer el número de moles de aire que se utilizaron para diluir la concentración de los COV's suministrados. 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 con la ecuación 9.

$$N_{dil} = \frac{PV}{RT} \quad (9)$$

De igual manera, se requirió el número de moles del compuesto orgánico en fase vapor. El número de moles del compuesto orgánico volátil se puede conocer a partir de la ecuación 10 (Jiménez, 2006).

$$N_{COV's} = \frac{y_1}{(1-y_1)} N_{mat} \quad (10)$$

En donde:

- $y_1$  = es la fracción molar de COV's 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 11.

$$N_{tot} = N_{dil} + N_{mat} + N_{COV's} \quad (11)$$

Una vez obtenido el número de moles totales y para conocer la fracción del compuesto orgánico contenido en el matraz, se utilizó la ecuación 12.



$$x_{COV's} = \frac{N_{COV's}}{N_{tot}} \quad (12)$$

Con la fracción del compuesto orgánico en el sistema fue posible la determinación de la concentración en ppm del compuesto que se alimentó a la columna utilizando la ecuación 13 (Jiménez, 2006).

$$ppm_{COV's} = x_{COV's}(1 \times 10^6 \text{ ppm}) \quad (13)$$

La concentración del compuesto alimentado estuvo en función del flujo de aire suministrado al matraz ya que el flujo de dilución fue determinado previamente.

## **2.8 Pruebas de adsorción en el sistema**

### **2.8.1 Arranque del sistema**

Al comienzo de la corrida, se colocó 1.0 g de CA previamente tratado y libre de humedad.

En el matraz de volatilización del compuesto se colocaron aproximadamente 150 mL del compuesto orgánico volátil a adsorber, el cual fue calentado a la temperatura deseada, cerrando la válvula situada antes de la columna para impedir el paso del vapor del compuesto. De forma paralela se inició el calentamiento en la tubería previamente aislada y la columna que contiene el CA. Para tener el sistema a las condiciones de temperatura uniforme en las diferentes secciones se consideró un tiempo de  $\approx 30$  minutos para que el sistema estuviera en equilibrio.

Una vez transcurrido el tiempo de calentamiento establecido y de alcanzar la temperatura deseada se abre la válvula de la sección de muestreo de alimentación. A continuación se abre la línea de aire y se regula el flujo en los dos medidores.



Después de regular el aire de volatilización se dejó estabilizar el sistema por un periodo de 15 minutos e inmediatamente se tomó muestra de 100  $\mu\text{L}$  de la sección de muestreo de alimentación para conocer la concentración de alimentación del compuesto orgánico volátil en el sistema.

### ***2.8.2 Elaboración de las curvas de ruptura***

Cuando el sistema alcanza la temperatura deseada y se logra la concentración de alimentación, la válvula V3 se cierra, para impedir el flujo al matraz de alimentación, inmediatamente se abre la válvula V4 para que el flujo sea alimentado a la columna y llevar a cabo el proceso de adsorción.

Se tomaron muestras a la salida de la columna cada determinado tiempo para ser inyectadas al cromatógrafo y conocer la concentración de los COV's que no fueron adsorbidos por el CA.

La toma de muestras fue realizada hasta obtener la concentración de alimentación, ya que en éste punto se logró la completa saturación del carbón activado.



### 3 Resultados y Discusión

#### 3.1 Identificación cromatográfica de los compuestos analizados

Para la identificación de cada compuesto se inyectó una muestra líquida de 1 $\mu$ L, para ser volatilizado a una temperatura ambiente, durante el análisis se percibió una clara resolución de los picos, debido a las correctas condiciones de operación del cromatógrafo. Dentro de los datos arrojados por el cromatograma se encuentra el tiempo de retención de cada compuesto, que es fundamental para su reconocimiento.

En la tabla 9 se muestran los compuestos utilizados, así como pureza de cada uno de ellos y el tiempo de retención obtenido al realizar el análisis en el cromatógrafo.

Tabla 9. Identificación y características cromatográficas de los COV's.

<b>Compuesto orgánico volátil</b>	<b>Pureza y marca</b>	<b>Tiempo de Retención (<math>T_R</math>, min)</b>	<b>Observaciones</b>
<b>Hexano</b>	99.70% J.T. Baker	2.059	Existe la presencia de otros compuestos detectados, estos corresponden a distintos isómeros del hexano debido a su pureza, el pico que concierne a este estudio es el de mayor área reportado a este tiempo de retención.
<b>Ciclohexano</b>	100% J.T. Baker	2.376	El análisis del ciclohexano no presenta otros compuestos debido a la pureza del líquido.
<b>Heptano</b>	99.80% J.T. Baker	2.643	El análisis del heptano presenta otros picos debido a la presencia de isómeros del compuesto siendo el pico de interés reportado a este



	<i>tiempo de retención.</i>		
<b>Tolueno</b>	99.50% J.T. Baker	3.222	<i>Debido a su pureza el cromatograma correspondiente al tolueno presenta otros picos detectados durante el análisis, el pico de interés se muestra a este tiempo de retención reportado, siendo éste el de mayor concentración.</i>

Cabe resaltar que se muestra el tiempo de retención promedio reportado en distintas inyecciones. La variación se debe a que el tiempo de retención es el tiempo transcurrido entre el instante en que se introduce la mezcla (aire-COV's) y el instante en el que se detecta la señal propia del componente, el tiempo de retención para éstos COV's oscila entre 2.059-3.222 minutos.

En la figura 15 se muestran los cromatogramas obtenidos para cada uno de los compuestos inyectados de manera individual.

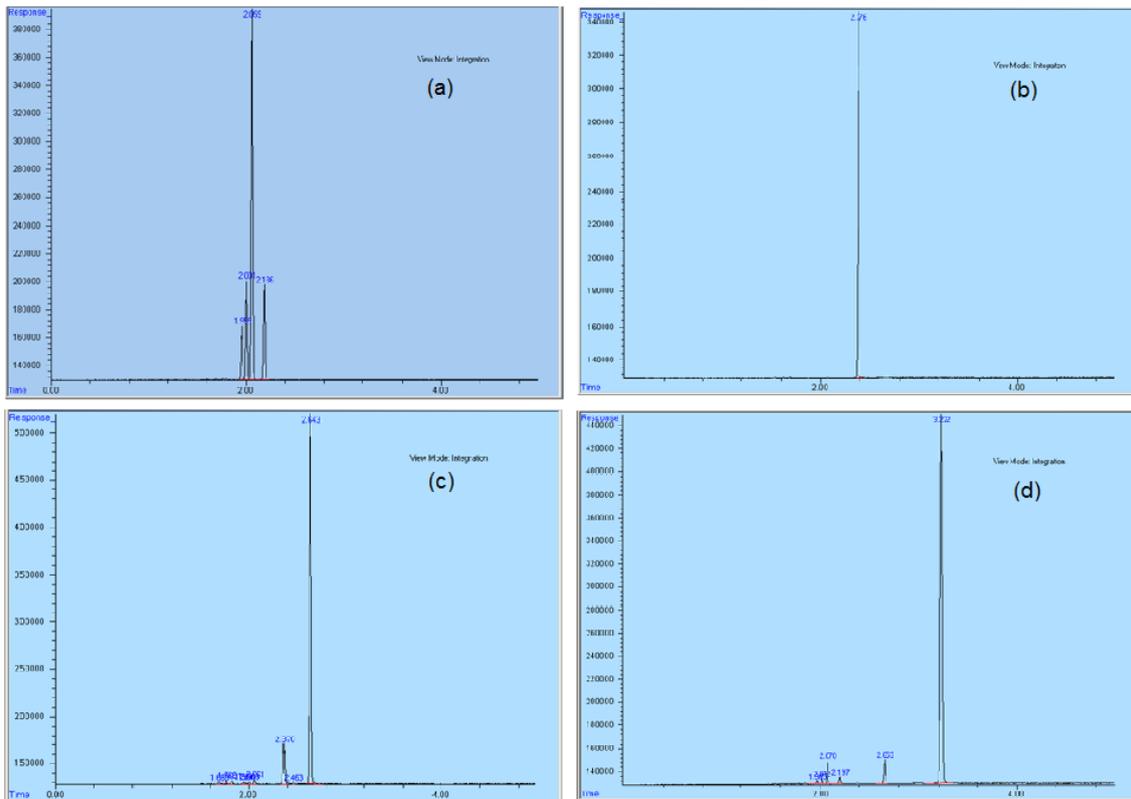


Figura 15. Cromatogramas: (a) hexano, (b) ciclohexano, (c) heptano y (d) tolueno.

En la figura 16 se observa el cromatograma correspondiente a la mezcla de los 4 compuestos. Esta imagen corrobora la identificación de cada uno de los compuestos utilizados para este estudio donde se puede apreciar una separación adecuada de éstos a las condiciones de cromatografía previamente establecidas.

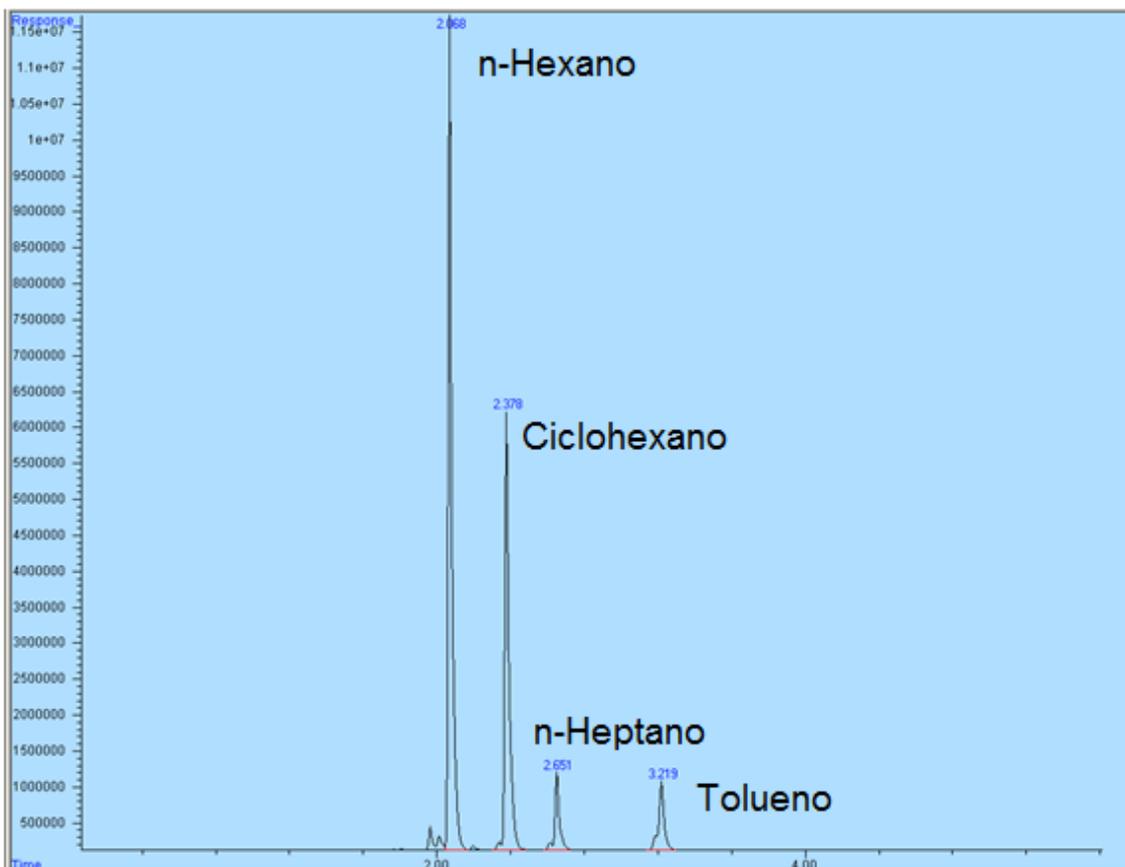


Figura 16. Cromatograma de la mezcla de COV's.

### 3.2 Curvas de calibración

El objetivo de las curvas de calibración consistió en encontrar el área del pico del cromatograma correspondiente a cada compuesto con una concentración en partes por millón (ppm) de cada uno de los compuestos utilizados.

Se prepararon soluciones, de concentración conocida, de los compuestos de interés. Cada mezcla preparada fue de 0.5 L en la bala de muestreo con dicha capacidad y se prepararon siguiendo un método de diluciones sucesivas para obtener distintas concentraciones.



Para determinar la respuesta cualitativa de cada compuesto en el GC/FID, se realizó, en primer lugar, una calibración vía inyección directa de cada uno, de los compuestos a estudiar. Estas curvas de calibración fueron realizadas para los cuatro compuestos de interés: ciclohexano, hexano, heptano y tolueno. Fueron preparadas mezclas de aire con cada compuesto orgánico volátil puro con concentraciones que van desde 500-10,000 ppm. Cada determinación se analizó por triplicado.

Para las curvas de calibración se utilizó la bala de 0.5 L de capacidad con la finalidad de aumentar la concentración de cada uno de los COV's en la mezcla con aire. Para la realización de estas curvas se pesaron muestras líquidas de cada compuesto con los siguientes volúmenes: 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0, 13.0, 15.0, 17.0 y 20.0  $\mu\text{L}$ .

Con estos volúmenes pesados se obtuvo la concentración conocida a partir de las ecuaciones descritas en la sección de metodología y se obtuvieron las curvas de calibración para cada compuesto orgánico volátil utilizado.

La figura 17 corresponde a las curvas de calibración para el ciclohexano y hexano, se puede observar que la relación de la concentración es directamente proporcional con el área del pico integrado del cromatograma obteniendo valores de regresión lineal aceptables.

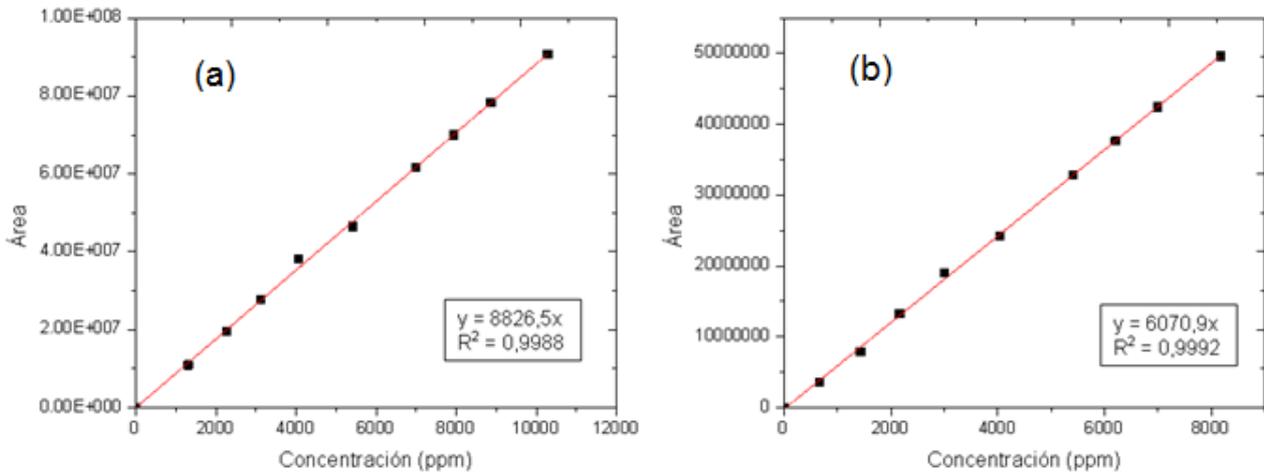


Figura 17. Curvas de calibración para (a) ciclohexano y (b) hexano.

La curva de calibración correspondiente a heptano y tolueno se presenta en la figura 18.

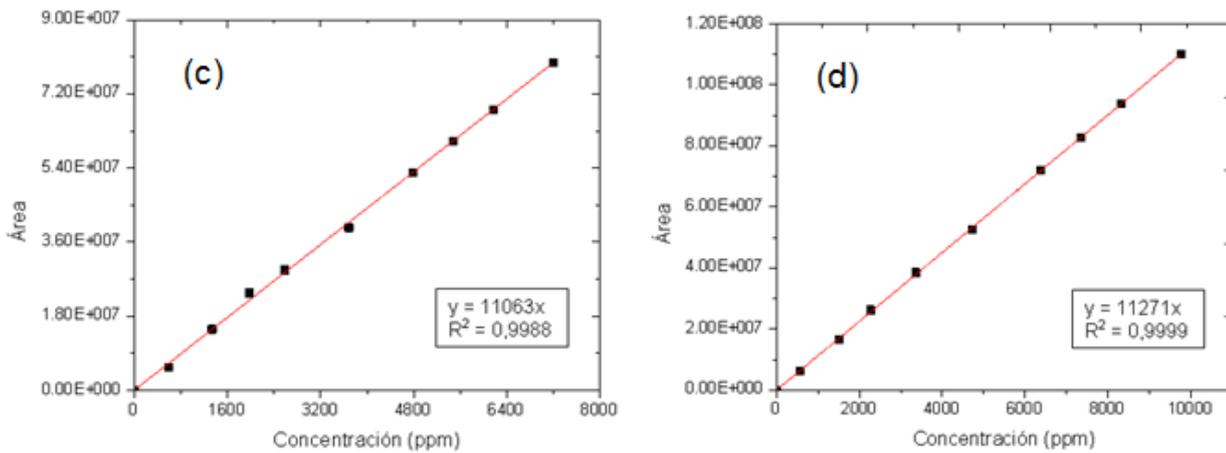


Figura 18. Curva de calibración para (c) heptano y (d) tolueno.



### 3.3 *Determinación teórica de la concentración de alimentación*

La determinación teórica de la concentración de alimentación se encuentra en función del flujo de aire que ayudó a volatilizar el compuesto líquido contenido en el matraz. La temperatura y el flujo de dilución fueron constantes para minimizar las variables del sistema y evitar posibles errores en el estudio.

En la tabla 10 se muestran las concentraciones de alimentación y los flujos de aire que fueron utilizados en el matraz y que se utilizaron para los cálculos.

*Tabla 10. Flujos de aire calculados para la volatilización de los COV's.*

<b>Compuesto</b>	<b>Conc. 1,500 ppm (L/min)</b>	<b>Conc. 4,000 ppm (L/min)</b>	<b>Conc. 7,000 ppm (L/min)</b>
<b>Ciclohexano</b>	0.0044	0.0095	0.0123
<b>Hexano</b>	0.0025	0.0053	0.0068
<b>Tolueno</b>	0.0179	0.0395	0.0533
<b>Heptano</b>	0.0108	0.0231	0.0306

Los valores obtenidos muestran que el flujo del compuesto aumenta conforme se incrementa la concentración y el peso molecular, con excepción del tolueno debido a que la presión de vapor de éste es más baja con respecto a los demás compuestos.

En la tabla 11 se muestran los flujos medidos durante la experimentación para realizar las curvas de ruptura, obteniendo ligeras diferencias de cada uno de los compuestos orgánicos volátiles utilizados, se puede observar una ligera



diferencia con respecto a los valores calculados, teniendo un rango de error de entre 1.266 % -11.382 %.

Tabla 11. Flujos experimentales y porcentaje de error con respecto al flujo calculado para la volatilización de los COV's.

Compuesto	$F_{dil} 0.7 \text{ L/min}$		$F_{dil} 0.55 \text{ L/min}$		$F_{dil} 0.4 \text{ L/min}$	
	Conc. $\approx 1,500$ ppm	Porcentaje de error (%)	Conc. $\approx 4,000$ ppm	Porcentaje de error (%)	Conc. $\approx 7,000$ ppm	Porcentaje de error (%)
Ciclohexano	0.0041	6.818	0.0091	4.211	0.0109	11.382
Hexano	0.0023	8.000	0.0049	7.547	0.0061	10.294
Tolueno	0.0168	6.145	0.0390	1.266	0.0524	1.689
Heptano	0.0105	2.778	0.0225	2.597	0.0286	6.536

### 3.4 Efectos de los compuestos y la concentración en las curvas de ruptura

Las curvas de ruptura obtenidas para cada uno de los COV's utilizados se realizaron a las concentraciones de alimentación de  $\approx 1,500$ ,  $\approx 4,000$  y  $\approx 7,000$  ppm manteniendo una temperatura constante de 28 °C.



### 3.4.1 Ciclohexano

En la figura 19 se puede observar el comportamiento de las curvas a las tres diferentes concentraciones de alimentación para el ciclohexano.

Se puede observar que a mayor concentración de ciclohexano utilizado, el carbón activado se satura a un menor tiempo.

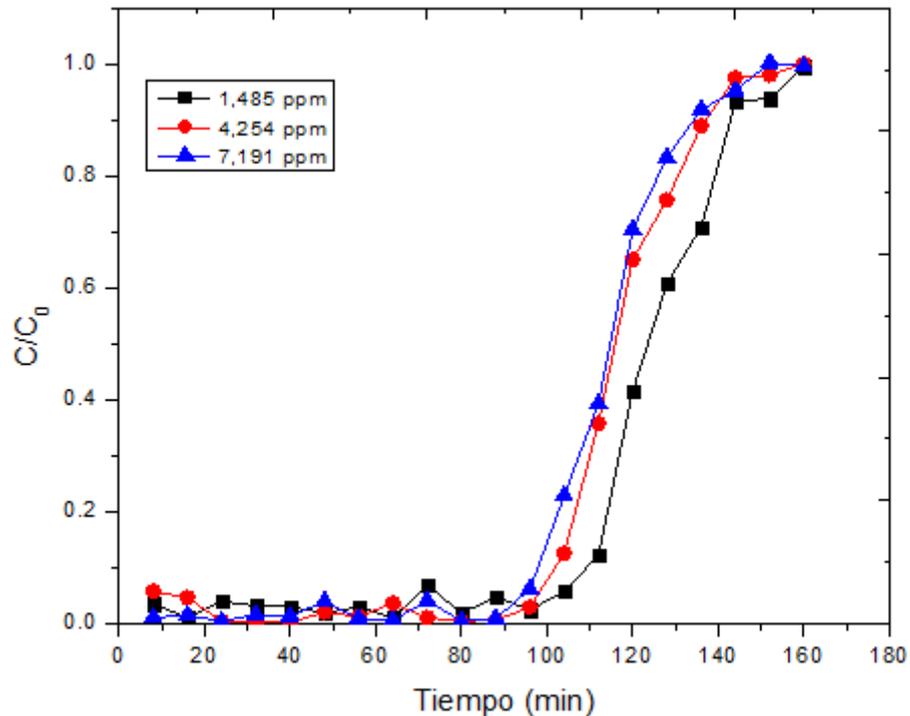


Figura 19. Comparación de las curva de ruptura de CA con ciclohexano a tres concentraciones de alimentación (1,485, 4,254 y 7,191 ppm).

La saturación del carbón activado ocurre al encontrar el punto de ruptura en cada una de las curvas obtenidas a las tres diferentes concentraciones de



alimentación, este punto se localiza en un menor tiempo al aumentar la concentración de alimentación, teniendo un comportamiento similar en los tres casos.

La curva de ruptura del carbón activado saturado correspondiente a la concentración de alimentación de 1,485 ppm de ciclohexano muestra que el punto de ruptura se encuentra a los 104 min, debido a que en este punto, la concentración del efluente ha alcanzado un valor de concentración relativa ( $C/C_0$ ) de 0.5 y es a partir de este punto cuando la concentración aumenta considerablemente hasta alcanzar el punto de saturación, al minuto 160. El punto de saturación indica que el carbón activado ya no tiene sitios vacíos y que la concentración a la salida de la columna es igual a la concentración de alimentación.

Para la concentración de alimentación de 4,254 ppm de ciclohexano, la curva de ruptura muestra que se llega al punto de ruptura en el minuto 80, alcanzando la saturación en el CA a los 144 minutos de iniciar la corrida, disminuyendo en un 10% el tiempo de la corrida, con respecto a la concentración de alimentación de 1,485 ppm.

Para el caso de la concentración de alimentación de 7,191 ppm, la curva de ruptura muestra el punto de quiebre a los 80 minutos y su punto de saturación a los 128 minutos, disminuyendo los tiempos de adsorción en un 20%.



### 3.4.2 Hexano

Se realizó la evaluación de los efectos de la concentración de alimentación de hexano sobre el carbón activado, las curvas de ruptura obtenidas se muestran en la figura 20.

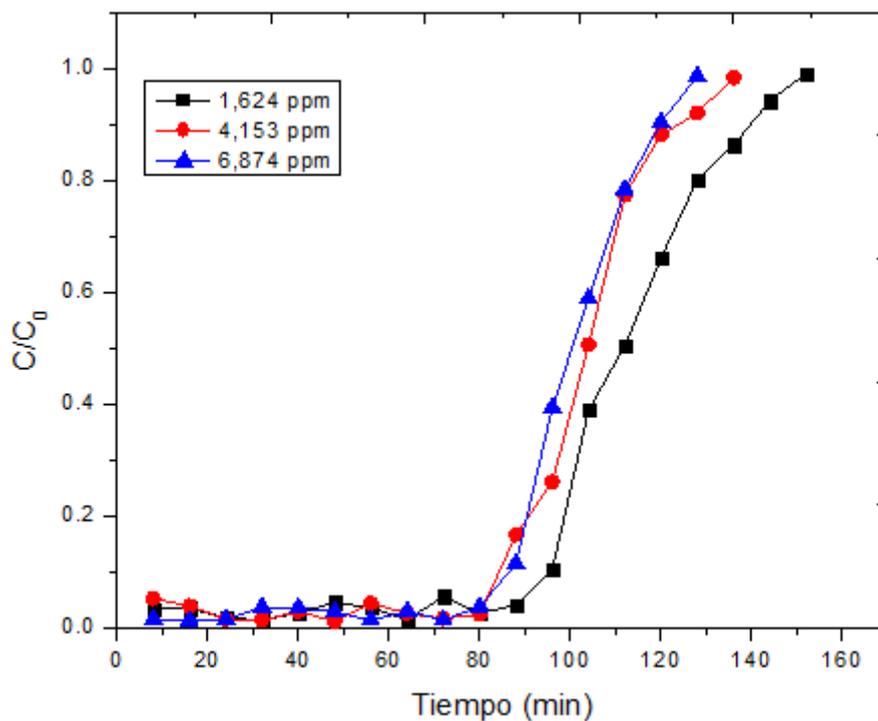


Figura 20. Comparación de las curva de ruptura de CA con hexano a tres concentraciones de alimentación (1,624, 4,153 y 6,874 ppm).

En las curvas de ruptura realizadas para el hexano se puede observar que conforme aumenta la concentración de alimentación, la curva se recorre hacia la izquierda, disminuyendo los tiempos de ruptura y de saturación, lo que implica que tiene una saturación más rápida sin mejorar la capacidad de adsorción del CA frente al ciclohexano.



La figura 20 muestra la curva de ruptura del carbón activado saturado utilizando una concentración de alimentación de 1,624 ppm de hexano, donde se observa que el punto de ruptura se tuvo a los 88 minutos y la saturación completa a los 152 minutos de iniciada la corrida. Se obtiene una menor capacidad de adsorción ya que el tiempo antes del punto de ruptura es menor en comparación con el ciclohexano, lo que puede deberse a las diferencias en sus características fisicoquímicas.

Para la curva de ruptura obtenida con una concentración de 4,153 ppm de hexano, el punto de ruptura se alcanzó a los 88 minutos y la saturación a los 136 minutos, disminuyendo los tiempos en un 10.52 % con respecto a la curva del mismo compuesto pero con una alimentación de 1,624 ppm.

La evaluación del carbón activado continuó con la adsorción de hexano con una concentración de alimentación de 6,874 ppm. La curva muestra que el punto de ruptura se tuvo a los 72 minutos y se saturó completamente en el minuto 128, lo que implica que los tiempos disminuyen en un 16% con respecto a la curva de ruptura con una alimentación de 1,624 ppm. Se observa que los puntos de ruptura se localizan en un menor tiempo comparados con los obtenidos en las curvas de ruptura realizadas con ciclohexano, pero los tiempos estudiados (ruptura y saturación) en la adsorción disminuyen.



### 3.4.3 Tolueno

Las pruebas de adsorción realizadas con tolueno a las diferentes concentraciones de alimentación de 1,576, 4,184 y 6,970 ppm, arrojaron las curvas de ruptura mostradas en la figura 21.

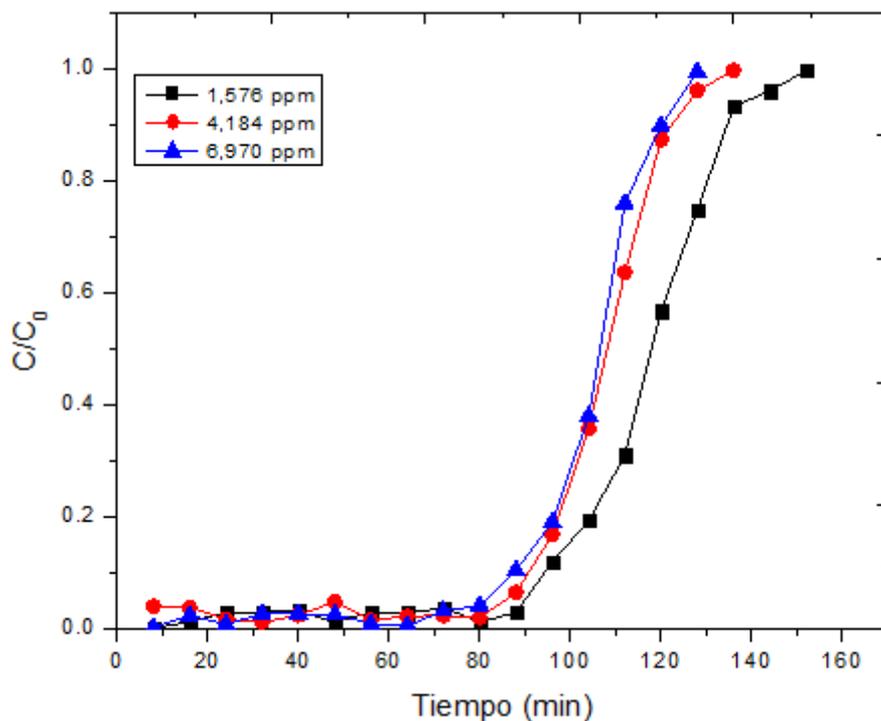


Figura 21. Comparación de las curva de ruptura de CA con tolueno a tres concentraciones de alimentación (1,576, 4,184 y 6,970 ppm).

Para la concentración de 1,576 ppm se observa que el punto de ruptura se encuentra en los 88 minutos, alcanzando la saturación completa a los 152 minutos. En comparación con el ciclohexano que se satura en menor tiempo



debido al tamaño de la molécula, dado que el peso molecular del compuesto es mayor, por lo que los poros se saturan en menor tiempo.

Para la prueba de 4,184 ppm de tolueno el tiempo de ruptura fue de 80 minutos y la saturación se alcanzó a los 136 minutos, obteniéndose una disminución del 10.52 % en tiempo con respecto a la curva obtenida para el mismo compuesto con la concentración de 1,576 ppm.

Para la concentración de 6,970 ppm de tolueno, el punto de ruptura se alcanzó a un tiempo ligeramente menor, observándose un comportamiento similar para las concentraciones de 4,184 y 6,970 ppm.

Se observa que a 1,576 ppm de tolueno alimentado, la capacidad de adsorción se logra a un mayor tiempo. Además que la adsorción es más rápida al aumentar la concentración, debido a que el punto de ruptura y el punto de saturación salen en un menor tiempo. Por lo anterior se puede decir que existe una buena adsorción al observar que la pendiente es cercana a la unidad. La adsorción con tolueno es buena sin que éste mejore lo obtenido con el ciclohexano ya que este alcanza la saturación del carbón activado en mayor tiempo.



### 3.4.4 Heptano

En la figura 22 se presenta la comparación de los efectos de la concentración para el heptano, a los diferentes valores establecidos.

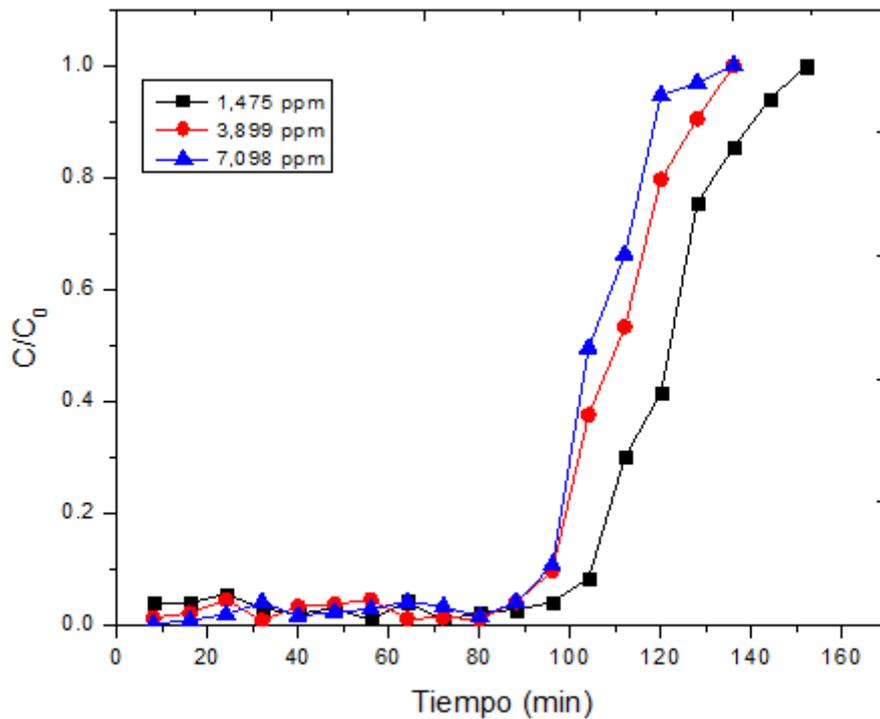


Figura 22. Comparación de las curva de ruptura de CA con heptano a tres concentraciones de alimentación (1,475, 3,899 y 7,098 ppm).

Para el compuesto orgánico volátil de heptano se observa que los puntos de ruptura a las diferentes concentraciones se tienen entre 88 y 96 min y la saturación entre 128 y 152 min.

Los resultados obtenidos para los diferentes compuestos se resumen en la tabla 12, donde se muestra que el ciclohexano fue el que obtuvo un menor



lapso de tiempo entre los puntos de ruptura y los puntos de saturación, lo que implica que la pendiente de la curva sea mayor y por lo tanto existe una adsorción más rápida que con los demás compuestos orgánicos volátiles.

Tabla 12. Comparación de los puntos de ruptura y saturación de las curvas de ruptura.

Compuesto [ ]	Tiempo de Punto de ruptura (min)			Tiempo de Punto de saturación (min)		
	≈1,500 ppm	≈4,000 ppm	≈7,000 ppm	≈1,500 ppm	≈4,000 ppm	≈7,000 ppm
<b>Ciclohexano</b>	104	80	80	160	128	128
<b>n-Hexano</b>	88	88	72	152	136	128
<b>n-Heptano</b>	96	88	88	160	136	128
<b>Tolueno</b>	88	80	72	152	136	120

Las curvas de ruptura generadas para cada uno de los compuestos orgánicos volátiles a las distintas concentraciones son prácticamente coincidentes entre ellas a pesar de la variable. De esta manera se puede concluir que la adsorción de COV's no varía significativamente a diferentes concentraciones.



### 3.5 Efectos de la temperatura en la adsorción

La influencia de la temperatura sobre la adsorción de COV's se ha evaluado experimentando con ciclohexano. Se ha elegido este compuesto por que las curvas de ruptura obtenidas a la temperatura de 28 °C presentan un mayor tiempo de adsorción y un menor tiempo entre los puntos de ruptura y el de saturación, haciendo que este compuesto sea el que mejor fue adsorbido por el carbón activado. En la figura 23 se presentan los resultados del estudio de adsorción de ciclohexano a 18, 28 y 38 °C.

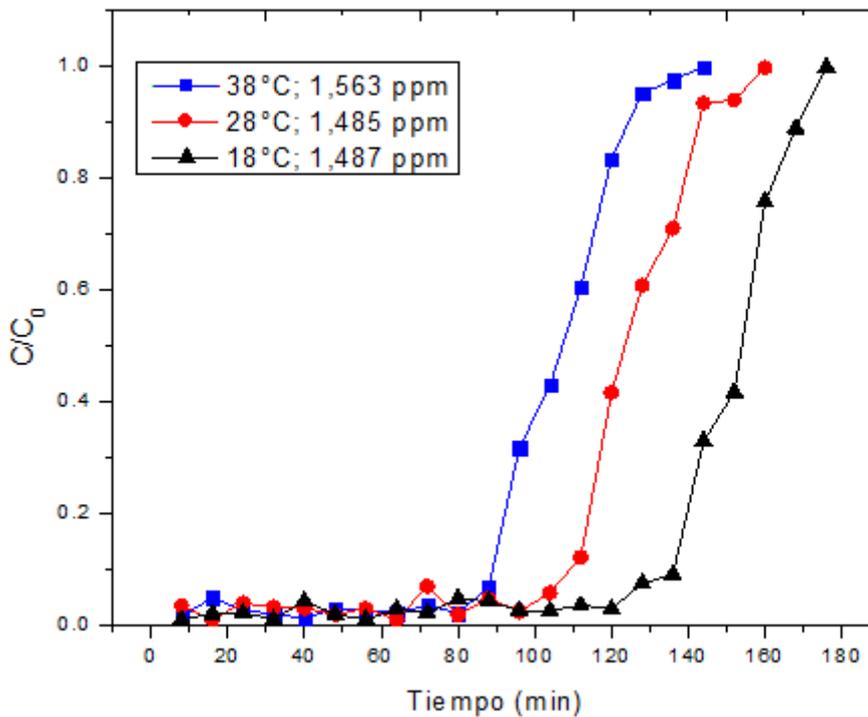


Figura 23. Efecto de la temperatura en la adsorción de ciclohexano a 18, 28 y 38 °C; (1,487, 1,485 y 1,563 ppm).



En la figura se observa que la saturación del CA con ciclohexano es más lenta a la temperatura de 18 °C, esto se debe a que la capacidad de adsorción se favorece a temperaturas bajas y presiones altas, ya que la adsorción es un proceso exotérmico, por lo que la mejor adsorción fue a 18 °C disminuyendo el lapso de tiempo entre el punto de ruptura y el punto de saturación.

La disminución de tiempo entre los puntos de estudio en la curva de ruptura a 18 °C implica una adsorción más rápida que en las demás pero el tiempo total de la prueba es el mayor, ya que es el tiempo transcurrido desde el inicio de la experimentación hasta el punto de saturación.



## 4 Conclusiones

- ❖ En este trabajo se desarrolló una técnica analítica para describir el comportamiento de sistemas de adsorción a concentraciones aproximadas de 1,500 a 7,000 ppm, con base a la ecuación de gas ideal, que permite describir la relación entre la concentración y el flujo de alimentación de aire para volatilizar un compuesto orgánico volátil, validado exitosamente por medio de datos experimentales obtenidos a través de la metodología de las curvas de calibración.
- ❖ Se logró evaluar los puntos de ruptura de cada compuesto orgánico volátil establecido sobre material poroso a partir de una sola prueba experimental.
- ❖ La técnica analítica desarrollada permitió determinar la influencia de la concentración de alimentación de los COV's y la temperatura del material adsorbente abriendo un abanico de posibilidades para explorar en el futuro.
- ❖ Los resultados experimentales revelaron que el carbón activado es un adsorbente potencial de captura de los COV's a niveles de concentración aproximados entre 1,500-7,000 ppm, así como los tiempos de ruptura tienden a disminuir considerablemente con el aumento de los niveles de concentración.



- ❖ Para efectos de la temperatura se observó que a los mismos niveles de concentración de alimentación, la adsorción mejora a temperaturas bajas, ya que los tiempos de ruptura y de saturación tienden a aumentar en tanto disminuye la temperatura. Estas observaciones fueron realizadas para el ciclohexano ya que fue el que obtuvo un mayor tiempo de ruptura y de saturación a una concentración de alimentación de  $\approx 1,500$  ppm.



## 5 Recomendaciones y actividades futuras

Después de haber desarrollado el trabajo de tesis se plantean modificaciones futuras que son dirigidos hacia objetivos distintos pero que serían complementos compatibles al presente trabajo.

- Análisis de la influencia en la variación de la velocidad del flujo entrante a la columna de adsorción con el carbón activado.
- Elaboración de un modelo matemático para las curvas de ruptura.
- Elaboración de una metodología para la recuperación de los compuestos orgánicos volátiles adsorbidos con carbón activado.
- Análisis de los efectos en la variación del área superficial del carbón activado.



## 6 Referencias

- A.K. Ghoshal, S.D. Manjare, (2002). "Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis". *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 15, páginas 413–421.
- Apelsa Carbones (2004). "Carbón Activado" [En línea]. Disponible: <http://www.carbonapelsa.com.mx/pages/spanish/carbonactivado.html>  
Consultado: Abril de 2012.
- Appelo C.A.J., Postma D. (2006). "Geochemistry, groundwater and pollution". 2th ed, Ed. Balkema, Amsterdam, Holanda.
- Armenta G.A. y Jimenez L.D. (2000). "Estudio de la microporosidad de carbones activados por adsorción de benceno, ciclohexano y nitrógeno". *Journal of the Mexican Chemical Society*. vol. 44, páginas 257-265.
- Corona L., Hernández M.A. (2009). "Calores de adsorción de n-hexano, n-heptano, n-octano y n-nonano en microporos (erionita, clinoptilolita y SiO<sub>2</sub>) a bajos grados de cobertura". *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*. vol. 32 páginas 38-43.
- 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

- Dalbert Internacional (2011). “Carbón Activado CLARIMEX CARBOACTIV”. [En línea]. Disponible: [http://www.dalbertinternacional.com/adminweb/data\\_sheet/DATA%20SHEET%20CARBOACTIV%204X10,%208X30,%2012X40.pdf](http://www.dalbertinternacional.com/adminweb/data_sheet/DATA%20SHEET%20CARBOACTIV%204X10,%208X30,%2012X40.pdf) Consultado: Abril 2012
- Debasish Das, Vivekanand Gaur, Nishith Verma (2004). “Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber”. Elsevier. Carbon, vol 42, Issue 14, páginas 2949-2962.
- Durán, M.A. y col. (2009). “Evaluación de la tasa de emisión fugitiva de compuestos orgánicos volátiles (COVS) en los separadores API, para cumplir con la NOM-075-SEMARNAT-1995 en la refinería “Ing. Antonio Dovalí Jaime”, en Salina Cruz, Oax. Informe Final No. REG. 18473-758-8-VI-06. 2009.” Torre de ingeniería, UNAM. México D.F.
- Dwivedi P, Gaur V, Sharma A, Verma N (2004). “Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber”. Elsevier. Separation and Purification Technology, vol. 39, Issue 1-2, páginas. 23-37.



- Estrucplan (2004). “Biofiltración”. [En línea]. Disponible: <http://www.estrucplan.com.ar/articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=732>  
Consultado: Noviembre 2012
- Faisal I. Khan \*, Alope Kr. Ghoshal, (2000). “Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air”. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 13, páginas 527–545.
- Faust, S.D. y Aly, O.M. (1999). “Chemistry of Water Treatment”. 2ª ed., Lewis Publishers. USA.
- Fombuena R.M., Valentín G.A. (1998). *Manual de Carbón Activado, Master en ingeniería del agua*. E.U. Politécnica, U. Sevilla.
- Gamboa, Nadia (2001). Tesis de Licenciatura “Adsorbentes empleados en monitoreo del aire”. Departamento de Ciencias, Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú.
- 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”. Boletín oficial del estado, núm. 33. Ministerio de la presidencia. Madrid, España.



- 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](http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net/r493614/es/contenidos/informacion/cov/es_7908/cov.html). Consultado: Mayo 2012
- Gómez Navazo, María del Carmen (2009). “Evaluación de compuestos orgánicos volátiles en emplazamientos urbanos, de fondo urbano e industrial de la CAPV”. Dirección de planificación, evaluación y control. Departamento de medio ambiente. Gobierno Vasco.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC (2011). “Fugitive Emissions”. [En línea]. Disponible: [www.ipcc-nggip.iges.or.jp/.../2.../V2\\_4\\_Ch4\\_Fugitive\\_Emissions.pdf](http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/.../2.../V2_4_Ch4_Fugitive_Emissions.pdf). Consultado: Mayo 2012
- Jiménez Molero, M. Consuelo (2006). “Química Física para Ingenieros Químicos”, ed. Universidad Politécnica de Valencia 1ª Ed.
- Ki-Joong Kim, Ho-Geun Ahn (2010). “The adsorption and desorption characteristics of a binary component system of toluene and methylethylketone on activated carbon modified with phosphoric acid”. Carbon. vol. 2 páginas 2198-2202.



- 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.
- Lin Li, Suqin Liu, Junxin Liu (2011). “Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal”. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 192, Issue 2, páginas 683–690.
- McCabe, Warren I., Julián C. Smith (1973). “Operaciones básicas de ingeniería química”, 1ª Ed., Reverté. Barcelona, España.
- Menéndez, J. A. (2006). “El carbón en la vida cotidiana” [En línea]. Disponible: [http://www.oviedocorreo.es/personales/carbon/carbon\\_mineral/carbon%20mineral.htm](http://www.oviedocorreo.es/personales/carbon/carbon_mineral/carbon%20mineral.htm). Consultado: Abril de 2012.
- PEMEX (2010). “Informe de responsabilidad social 2010”. [En línea] Disponible: [http://www.pemex.com/informes/responsabilidad\\_social/negocio/desempeno.html](http://www.pemex.com/informes/responsabilidad_social/negocio/desempeno.html). Consultado: Abril 2012
- Perry R.H, Chilton C.H (1973) “Chemical Engineers' Handbook”, 5th ed. McGrawHill, Nueva York, EEUU. 1046 pp.



- Ponce Ochoa, E. (2005). Tesis de Licenciatura “Diseño de un tren de potabilización para una planta generadora de agua embotellada”. Cholula, Puebla, México. Universidad de las Américas Puebla.
- Reid, J.M. Prausnitz y B.E. Poling (1987). Property Data Bank en “The properties of gases and liquids”, R.C. Mc Graw-Hill 4ª Ed.
- Ryu Y-K, Kyung-Lim K, Lee C-H (2000). “Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl keton, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide”. Elsevier. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39, páginas 2510–2518.
- Secretaría 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
- SEMARNAT, Secretaría 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](http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_04/06_atmosfera/recuadros/c_rec2_06.htm). Consultado: Mayo 2012
- Textos científicos (2006). “Curvas de Rotura”. [En línea]. Disponible: <http://www.textoscientificos.com/quimica/carbon-activo/curvas-rotura> Consultado: Marzo de 2012



- Tsai-Yin Lina, Usha Sreea, Sen-Hong Tsenga, Kong Hwa Chiub, Chien-Hou Wua, Jiunn-Guang Loa,b,\*(2004). “Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan”. *Atmospheric Environment*, vol. 38, páginas 4111–4122.
- Universidad de los Andes, Venezuela (2011). “Adsorción”. [En línea]. Disponible: <http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/csalas/OPIV/ADSORCION.pdf>. Consultado: Mayo 2011
- Universidad de Valencia (2009-2010). “Cuarto curso. Química Física Avanzada. Tema 7. Superficies sólidas: Adsorción y catálisis heterogénea”. Open course ware. Valencia, España.
- Vázquez, Q. T. (2012) Tesis de Licenciatura “Caracterización de Carbón Activado para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles emitidos en refinerías”. México D.F., UNAM, Facultad de Química.
- Weber, W.J. (1972). “Physicochemical Processes for Water Quality Control”. 1ª ed., Editorial Wiley Interscience. USA.



## ANEXOS

### I. CURVAS DE CALIBRACIÓN

Para las curvas de calibración se necesitó calcular la concentración en partes por millón del compuesto a volatilizar, para ello se pesó una muestra líquida de 1  $\mu\text{L}$  de ciclohexano que posteriormente fue inyectada en la bala de muestreo. Este procedimiento se realizó primeramente calculando el número de moles totales contenidos en la bala de muestreo, como se observa en la siguiente expresión:

$$N_{TOT} = \frac{(1 \text{ atm})(0.5 \text{ L})}{\left(8.21 \text{ E}^{-2} \frac{\text{L} * \text{atm}}{\text{mol} * \text{K}}\right) (301.15 \text{ K})} = 2.02 \text{ E}^{-2} \text{ mol}$$

Una vez calculado el número de moles totales se calcula el número de moles de la muestra a inyectar, posteriormente se calcula la fracción de la muestra contenida en la bala y por último, la concentración en ppm. Este procedimiento se muestra en la siguiente expresión:

$$0.0022333 \text{ g}_{muestra \text{ prom}} \left(\frac{1 \text{ mol}}{84.16 \text{ g}}\right) \left(\frac{1}{2.02 \text{ E}^{-2} \text{ mol}}\right) = 1311.524 \text{ ppm}$$

De esta manera se procedió a graficar los datos obtenidos para las curvas de calibración.



Tabla A1. Datos de la curva de calibración de ciclohexano.

<b>Volumen (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b>Peso de muestra (g)</b>	<b>ppm muestra</b>	<b>Área (mV)</b>
1	$2.2 \text{ E}^{-3}$	1312	10905362
3	$3.9 \text{ E}^{-3}$	2271	19519088
5	$5.3 \text{ E}^{-3}$	3112	27712937
7	$6.9 \text{ E}^{-3}$	4072	38120618
10	$9.2 \text{ E}^{-3}$	5422	46463139
13	$1.19 \text{ E}^{-2}$	6988	61682009
15	$1.35 \text{ E}^{-2}$	7928	69975389
17	$1.51 \text{ E}^{-2}$	8867	78268768
20	$1.75 \text{ E}^{-2}$	10277	90708837

Tabla A2. Datos de la curva de calibración de hexano.

<b>Volumen (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b>Peso de muestra (g)</b>	<b>ppm muestra</b>	<b>Área (mV)</b>
1	$1.2 \text{ E}^{-3}$	658	3521418
3	$2.5 \text{ E}^{-3}$	1428	7878908
5	$3.8 \text{ E}^{-3}$	2160	13239285
7	$5.3 \text{ E}^{-3}$	3006	19061760
10	$7.2 \text{ E}^{-3}$	4039	24203119



13	$9.6 E^{-3}$	5410	32845337
15	$1.10 E^{-2}$	6199	37635282
17	$1.24 E^{-2}$	6988	42425227
20	$1.45 E^{-2}$	8172	49610144

Tabla A3. Datos de la curva de calibración de tolueno.

<b>Volumen (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b>Peso de muestra (g)</b>	<b>ppm muestra</b>	<b>Área (mV)</b>
1	$1.07 E^{-3}$	572	6152070
3	$2.80 E^{-3}$	1502	16634881
5	$4.23 E^{-3}$	2271	26215013
7	$6.27 E^{-3}$	3361	38483699
10	$8.80 E^{-3}$	4720	52603316
13	$1.19 E^{-2}$	6383	71943255
15	$1.37 E^{-2}$	7349	82825428
17	$1.55 E^{-2}$	8314	93707601
20	$1.82 E^{-2}$	9762	110030861



Tabla A4. Datos de la curva de calibración de heptano.

Volumen ( $\mu\text{L}$ )	Peso de muestra (g)	ppm muestra	Área (mV)
1	$1.2 \text{ E}^{-3}$	592	5570048
3	$2.7 \text{ E}^{-3}$	1332	14799047
5	$4.0 \text{ E}^{-3}$	1973	23616368
7	$5.2 \text{ E}^{-3}$	2581	29160979
10	$7.5 \text{ E}^{-3}$	3683	39495255
13	$9.7 \text{ E}^{-3}$	4784	52929376
15	$1.11 \text{ E}^{-2}$	5475	60568667
17	$1.25 \text{ E}^{-2}$	6165	68207958
20	$1.46 \text{ E}^{-2}$	7201	79666896

## II. CONCENTRACIÓN DE ALIMENTACIÓN

Para el cálculo de las concentraciones de alimentación, primero se necesitó conocer la fracción molar del compuesto a evaporar lo cual se realizó de la siguiente manera:

$$Y_1 = \frac{0.1490 \text{ bar}}{0.7799 \text{ bar}} = 0.1911$$

El cálculo del número de moles del aire que diluye la concentración del compuesto orgánico volátil, se realizó de la siguiente manera:



$$N_{dil} = \frac{(585 \text{ mmHg})(0.7 \text{ L})}{\left(62.36367 \frac{\text{L} * \text{mmHg}}{\text{mol} * \text{K}}\right) (299.15 \text{ K})} = 2.180 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

De igual manera se calculó el número de moles de aire que entra al matraz para volatilizar el compuesto, el cálculo se realizó de la siguiente manera:

$$N_{mat} = \frac{(585 \text{ mmHg})(4.48 \times 10^{-2} \text{ L})}{\left(62.36367 \frac{\text{L} * \text{mmHg}}{\text{mol} * \text{K}}\right) (299.15 \text{ K})} = 1.396 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Para saber el número de moles totales se requirió del cálculo del número de moles del compuesto, lo que fue realizado en la siguiente expresión:

$$N_{COV's} = \frac{(0.1911)(1.396 \times 10^{-4} \text{ mol})}{(1 - 0.1911)} = 3.296 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

El número de moles totales fue calculado de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} N_{TOTAL} &= 2.180 \times 10^{-2} \text{ mol} + 1.396 \times 10^{-4} \text{ mol} + 3.296 \times 10^{-5} \text{ mol} \\ &= 2.197 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

Por último se calculó la fracción del compuesto orgánico volátil para obtener la concentración de alimentación en ppm, esto se determinó de la siguiente forma:

$$X_{COV} = 0.0015 = \left( \frac{3.296 \times 10^{-5} \text{ mol}}{2.197 \times 10^{-2} \text{ mol}} \right) (1 \times 10^6 \text{ ppm}) = 1,500 \text{ ppm}$$