



IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**Materiales a base de carbono como adsorbentes  
de compuestos aromáticos en agua con diferente  
grado de salinidad**

Tesis que presenta  
**Carlos Enrique Flores Chaparro**

Para obtener el grado de  
**Maestro en Ciencias Ambientales**

En la opción de  
**Ciencias Ambientales**

**Director de la tesis**  
**Dr. José René Rangel Méndez**

San Luis Potosí, S.L.P., Septiembre de 2013



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Materiales a base de carbono como adsorbentes de compuestos aromáticos en agua con diferente grado de salinidad**” presentada para obtener el Grado de de Maestro(a) en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Carlos Enrique Flores Chaparro** y aprobada el **02 de Septiembre de 2013** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

---

Dr. José René Rangel Méndez  
(Director/Codirectores de la tesis)

---

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz  
(Miembro del Comité Tutorial)

---

Dra. María Catalina Alfaro de la Torre  
(Miembro del Comité Tutorial)



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José René Rangel Méndez

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 424187) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo de CONACYT, a través del proyecto SEP-CB-2008-01-105920.

El autor de esta tesis recibió recursos financieros por parte de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. para la divulgación de los resultados parciales de la investigación en un congreso nacional.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 003 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 2 días del mes de septiembre del año 2013, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

**Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre**

**Presidente**

**UASLP**

**Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz**

**Secretario**

**IPICYT**

**Dr. José René Rangel Méndez**

**Sinodal**

**IPICYT**

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó el C.

**Carlos Enrique Flores Chaparro**

sobre la Tesis intitulada:

***Materiales a base de carbono como adsorbentes de compuestos aromáticos en agua con diferente grado de salinidad***

que se desarrolló bajo la dirección de

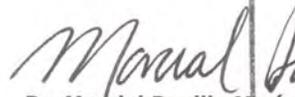
**Dr. José René Rangel Méndez**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 19:15 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 2 días del mes de septiembre de 2013.

  
**Dr. Manuél Bonilla Marín**  
Secretario Académico

  
**Mtra. Ivonne Lizette Guevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado



## Dedicatorias

A mis familiares por su apoyo y comprensión.

A mis hermanas Sofía y Edith por su paciencia, y porque me encanta verlas concretar sus propios proyectos.

En especial mención a mis padres que siempre han apoyado mi desarrollo, y el de mis hermanas, convirtiéndose en un modelo para mí.

A la memoria de mi primo Servando Carvajal Chaparro (Q.E.P.D.), que a pesar de su ausencia, siempre permanecerá presente.

A mis compañeros y amigos, que dentro y fuera de las instalaciones de trabajo me ofrecieron su apoyo e invaluable terapia de risa. A todo el equipo de adsorción (Javier, Litza, Jorge, Eduardo, Héctor, Aurora, Esmeralda y Alejandra), mis compañeros de generación (Laura, Lois, Raúl, Jacobo, Dody, Rigoberto, Lupita y Rodolfo) y los técnicos de laboratorio (Dulce, Guillermo y Juan Pablo).

A Margarita por su comprensión y cariño en esta importante etapa.

A los integrantes del club de *Miztli*, que me permitieron reencontrarme con una de mis más grandes pasiones.

¡MUCHAS GRACIAS A TODOS USTEDES!

## **Agradecimientos**

Agradezco al Dr. José René Rangel Méndez la oportunidad de colaborar en su grupo de investigación, por toda su paciencia, dedicación y apoyo durante el transcurso del proyecto.

A la Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre (FCQ UASLP) por sus valiosos comentarios como tutora de esta tesis, sus complicadas pero interesantes clases, y su personalidad siempre tan amable.

Al Dr. Luis Felipe Chazaro Ruíz (IPICYT) por sus importantes aportaciones y comentarios al trabajo experimental y al análisis de resultados.

Por el dedicado apoyo de los técnicos académicos de la División de Ciencias Ambientales: M. en C. Dulce I. Partida Gutiérrez, M. en C. Guillermo Vidriales Escobar y al M en C. Juan Pablo Rodas Ortiz.

Finalmente, agradezco a la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. por la infraestructura y los recursos materiales facilitados para la realización de esta tesis.

# Contenido

	<b>Página</b>
Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	x
Anexos	xii
Abreviaturas	xiii
Glosario	xiv
Resumen	xv
Abstract	xvi
1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
2.1. Contaminación por hidrocarburos en medio marino	2
2.2. Hidrocarburos del petróleo	2
2.3. Problemática de la emisión de hidrocarburos al ecosistema	3
2.4. Descripción química de los hidrocarburos seleccionados	4
2.5. Toxicología de los hidrocarburos	6
2.6. Metodologías de remoción de hidrocarburos	7
2.7. Definición de Adsorción	8
2.8. Equilibrio de adsorción	9
2.8.1. Modelo de Langmuir	10
2.8.2. Modelo de Freundlich	10
2.9. Adsorción de hidrocarburos en agua salina	11
2.10. Materiales adsorbentes	11
2.11. Carbón activado	12
2.11.1. Producción de carbón activado	13
2.11.2. Modificación de carbón activado	14
2.11.3. Remoción de hidrocarburos con carbón activado	15
3. Justificación	16
4. Hipótesis	16
5. Objetivo general	16
5.1. Objetivos específicos	17
6. Materiales y Métodos	18
6.1. Sustancias químicas	18
6.2. Medios de estudio	18
6.3. Modificación de carbón activado	19
6.4. Caracterización físico-química de los carbones activados	19
6.5. Isotermas de adsorción	21
6.6. Cinéticas de adsorción	22
7. Resultados y discusión	23
7.1. Área específica y distribución de tamaño de poro	23
7.2. Punto de carga cero	26
7.3. Determinación de grupos funcionales del carbón activado	30

7.4 Isotermas de Adsorción	32
7.4.1 Alta concentración de hidrocarburos	32
7.4.2 Baja concentración de hidrocarburos	32
7.4.3. Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción y desorción de aromáticos	39
7.4.5 Selectividad de los hidrocarburos	47
8. Carbón activado como adsorbente de compuestos orgánicos en diferentes concentraciones de sales	51
9. Conclusiones	53
10. Referencias	54
11. Perspectivas	62
12. Presentaciones del trabajo	63
Anexos	64

## Lista de tablas

	Página
<b>Tabla 2.1.</b> Características físicas y químicas de los hidrocarburos en estudio	6
<b>Tabla 2.2.</b> Ejemplos de precursores empleados en la elaboración de carbón activado.	14
<b>Tabla 6.1.</b> Reactivos y solubilidades máximas empleadas para soluciones patrón.	18
<b>Tabla 7.1.-</b> Áreas específicas de las muestras analizadas	24
<b>Tabla 7.2.-</b> Parámetros de volumen poro de los materiales de estudio	25
<b>Tabla 7.3</b> Valores correspondientes al punto de carga cero y contenido de cenizas	27
<b>Tabla 7.4.-</b> Sitios activos presentes en la superficie de los CAs activados	30
<b>Tabla 7.5.</b> Sitios ácidos totales en las moléculas de estudio	31
<b>Tabla 7.6</b> Parámetros de Langmuir para los isothermas de adsorción de los tres hidrocarburos y medios estudiados.	35
<b>Tabla 7.7</b> Valores teóricos obtenidos asumido un mecanismo de adsorción tipo Langmuir	35
<b>Tabla 7.8</b> Carga superficial de los materiales de acuerdo al PCC registrado	38
<b>Tabla 8.1</b> Resumen comparativo de los estudios de adsorción de compuestos aromáticos solubles	52
<b>Anexos</b>	
<b>Tabla A.1</b> Valores de $k_S$ reportados	64
<b>Tabla B.1.</b> Composición química de la sal marina artificial Instant Ocean®.	65

## Lista de figuras

	Página
<b>Figura 2.1</b> Balance de masa y fracciones solubles de mayor impacto en derrame profundo	4
<b>Figura 2.2.</b> Orbitales moleculares del benceno	5
<b>Figura 2.3.</b> Estrategias de respuesta empleadas en la remoción de hidrocarburos superficiales	8
<b>Figura 2.4.</b> Representación esquemática de los principales grupos superficiales del carbón activado	12
<b>Figura 7.1</b> Isotermas de adsorción de nitrógeno (negro) y desorción (gris) para las tres muestras analizadas a 77 K	23
<b>Figura 7.2.</b> Distribución del tamaño de poro. Volumen de poro acumulado	25
<b>Figura 7.3.</b> Distribución del tamaño de poro. Volúmenes de poro incrementales	26
<b>Figura 7.4</b> Curvas de carga superficial de los materiales F-400 bajo diferentes fuerzas iónicas	28
<b>Figura 7.5</b> Curvas de carga superficial de los materiales F-400Cox bajo diferentes fuerzas iónicas	29
<b>Figura 7.6</b> Curvas de carga superficial de los materiales F-400Tox bajo diferentes fuerzas iónicas	29
<b>Figura 7.7</b> Barridos de los picos de absorbancia de los contaminantes de estudio y la solución de agua marina artificial	32
<b>Figura 7.8</b> Isotermas de adsorción de benceno en las tres soluciones de estudio. Las líneas representan el modelo de Langmuir.	33
<b>Figura 7.9</b> Isotermas de adsorción de tolueno en las tres soluciones de estudio. Las líneas representan el modelo de Langmuir.	34
<b>Figura 7.10</b> Isotermas de adsorción de naftaleno en las tres soluciones de estudio. Las líneas representan el modelo de Langmuir.	34
<b>Figura 7.11</b> Esquema de la influencia de fuerzas electrostáticas sobre el anillo aromático del benceno.	38
<b>Figura 7.12</b> Gráfica comparativa de adsorción de benceno a diferente fuerza iónica y 25 °C	40

<b>Figura 7.13</b> Gráfica comparativa de adsorción de tolueno a diferentes fuerza iónica y 25°C	42
<b>Figura 7.14</b> Gráfica comparativa de adsorción de naftaleno a diferente fuerza iónica y 25°C	42
<b>Figura 7.15</b> Gráfica comparativa de adsorción de benceno, tolueno y naftaleno a bajas concentraciones en solución NaCl 0.5M	43
<b>Figura 7.16</b> Capacidad de adsorción y desorción de benceno en los medios estudio.	45
<b>Figura 7.17</b> Capacidad de adsorción y desorción de tolueno en los medios estudio.	46
<b>Figura 7.18</b> Capacidad de adsorción y desorción de naftaleno en los medios estudio.	46
<b>Figura 7.19</b> Capacidad de adsorción a concentraciones equimolares de los HC en solución de H <sub>2</sub> O desionizada.	47
<b>Figura 7.20</b> Cinética de adsorción de benceno en H <sub>2</sub> O Desionizada, NaCl 0.5M e Instant Ocean® a 25°C, y 120-130 rev/min.	49
<b>Figura 7.21</b> Cinética de adsorción de tolueno en H <sub>2</sub> O Desionizada, NaCl 0.5M e Instant Ocean®. a 25°C, y 120-130 rev/min.	50
<b>Figura 7.22</b> Cinética de adsorción de tolueno en H <sub>2</sub> O Desionizada, NaCl 0.5M e Instant Ocean®. a 25°C, y 120-130 rev/min.	50

### **Anexos**

<b>Figura C.1</b> Tiempo de desgasificación de las muestras modificadas	65
<b>Figura D.1</b> Isotherma de adsorción equimolar de benceno, tolueno y naftaleno en solución de H <sub>2</sub> O Desionizada	66
<b>Figura D.2</b> Isotherma de adsorción equimolar de benceno, tolueno y naftaleno en solución de NaCl 0.5M	66
<b>Figura D.3</b> Isotherma de adsorción equimolar de benceno, tolueno y naftaleno en solución de Instant Ocean®.	67

# Anexos

	<b>Página</b>
1. <b>Anexo A.</b> Constante de Setschenow	64
2. <b>Anexo B.</b> Composición química sal Instant Ocean®	65
3. <b>Anexo C</b> Tiempo de desgasificación muestras modificadas	65
4. <b>Anexo D.</b> Isotermas equimolares	66
5. <b>Anexo E.</b> Cálculo de velocidad terminal de partícula	68

## Abreviaturas

<b>Å</b>	Angstrom
<b>BTEX</b>	Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentración en el equilibrio
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentración final
<b>CA</b>	Carbón Activado
<b>F-400</b>	Filtrisorb 400
<b>F-400Cox</b>	Filtrisorb 400 tratamiento oxidativo
<b>F-400Tox</b>	Filtrisorb 400 tratamiento térmico
<b>I</b>	Fuerza iónica
<b>Fig.</b>	Figura
<b>g</b>	Gramo
<b>h</b>	Hora
<b>H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub></b>	Ácido Nítrico
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Agua
<b>HAP</b>	Hidrocarburo Aromático Policíclico
<b>HAP's</b>	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
<b>HC</b>	Hidrocarburo
<b>K</b>	Grados Kelvin
<b>L</b>	Litro
<b>m</b>	Metro
<b>M</b>	Molar
<b>mg</b>	Miligramos
<b>mL</b>	Mililitro
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno
<b>nm</b>	Nanómetro
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>PCC</b>	Punto de carga cero

## Glosario

**Coefficiente de partición Octanol-Agua ( $K_{ow}$ ):** Este coeficiente representa la razón de solubilidad de un compuesto en octanol (solvente no polar) con respecto al agua (solvente polar). Mientras mayor sea el valor la molécula será más hidrofóbica. Se emplea generalmente para saber su afinidad en lípidos o suelos. El valor de  $\text{Log } K_{ow}$  es inversamente proporcional a la solubilidad en agua y directamente proporcional al peso molecular (OSWER US EPA, s. f.)

**Columna de agua:** Se refiere a la zona que muestra la estratificación del agua desde el fondo y/o los sedimentos hasta la superficie, en el cual sus características fisicoquímicas pueden ser monitoreadas.

**Espectrofotometría UV-Visible:** Es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución, y medir la cantidad de luz absorbida por la misma.

**Espectro de absorción:** Es una representación gráfica que indica cantidad de luz absorbida ( $\epsilon$ ) a diferentes valores de longitud de onda en el espectro UV-visible ( $\lambda$ ).

**Fuerza iónica ( $I$ ):** Característica de una solución electrolítica, definida por

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

donde  $m_i$  es la molalidad del  $i$ -ésimo ion y  $z_i$  es su carga.

**Desplazamiento salino (*salting out effect*):** Se refiere al término que establece que los compuestos orgánicos son menos solubles en soluciones acuosas en relación directa a la concentración de sales disueltas. Esta característica afecta procesos en el medio marino como el transporte de hidrocarburos, adsorción, evaporación y bioacumulación.

# Resumen

## **Materiales a base de carbono como adsorbentes de compuestos aromáticos en agua con diferente grado de salinidad**

En recientes años, las operaciones de la industria petroquímica se han acrecentado. La extracción a altas profundidades, conlleva una serie de impactos medioambientales, entre los que destacan los derrames de petróleo. Los derrames profundos concentran una gran cantidad de hidrocarburos solubles en la columna de agua. Hasta ahora, las estrategias de control, sólo consideran aquellas fracciones no solubles localizadas sobre la superficie del cuerpo de agua. Materiales adsorbentes como el carbón activado ofrecen una potencial alternativa para la remoción de hidrocarburos, sin alterar el ecosistema una vez completada la adsorción. En este proyecto se evaluó el carbón activado F-400 para probar su factibilidad en la remoción de tres importantes hidrocarburos solubles: benceno, tolueno y naftaleno, en agua que contenía diferente concentración de sales. Los resultados demostraron que la afinidad de los contaminantes por los adsorbentes, a una fuerza iónica ( $I$ ) intermedia ( $\approx 0.5M$ ), incrementa debido a la disminución de la carga negativa del material, en cambio valores a altos de  $I$ , las capacidades de adsorción disminuyeron debido principalmente a la oclusión de poros por moléculas de agua. Los experimentos en cinéticas de adsorción, señalan que las máximas velocidades de adsorción se dan en la primera hora del proceso alcanzando el equilibrio a  $\approx 40h$ . Además, los valores de la capacidad de adsorción incrementan de una temperatura de 4 a  $25^{\circ}C$ , al igual que los de desorción. Por otro lado, la modificación de los adsorbentes reveló que las interacciones  $\pi$  incrementan con el grado de basicidad de los materiales, lo cual se reflejó en una mayor capacidad de adsorción de hidrocarburos. Finalmente, experimentos equimolares mostraron que la selectividad de los hidrocarburos está en relación con su grado de solubilidad. Los resultados sugieren que el empleo de carbón activado es factible para la remoción de hidrocarburos solubles en aguas con diferente concentración de sales.

**PALABRAS CLAVE:** adsorción, carbón activado, fuerza iónica, hidrocarburos aromáticos.

## Abstract

### Carbon-based materials as adsorbents of aromatics in water with different concentrations of salts

Nowadays deep-water petrochemical operations involve risks to the marine environment and one of the most important are the oil spills. The oil spill removal strategies are designed to recollect the heavy fractions that accumulate in the sea surface, and for the dissolved fractions, the strategy of dispersants is the only available. Reported results show that the use of dispersants may increase the toxicity for many species in almost 52 times.

The use of activated carbon has many advantages, such as large surface area, physical and chemical stability, and it is suitable for the removal of non-polar compounds in liquid environments. Commercial activated carbon F400 was evaluated in this study to remove three important soluble hydrocarbons: benzene, toluene and naphthalene in water that contained different salt concentrations. Results demonstrated that the affinity of contaminants by the adsorbents, at medium ion strengths ( $I$ ) ( $\approx 0.5M$ ), increased due to the less negative charge of the material, on the other hand, at high  $I$  the adsorption capacities decreased due mainly to pores occlusion by water molecules. Kinetic experiments showed that the maximum adsorption kinetics occur in the first hour and that  $\approx 40h$  are needed to reach the equilibrium. Moreover, the adsorption and desorption capacities increase when the temperature rises from 4 to 25°C. On the other hand, the adsorbents, which have different chemical properties, showed that  $\pi$  interactions between adsorbent-contaminant increase with the basicity degree of the adsorbent, which was reflected in a higher adsorption capacity of hydrocarbons. Finally, equimolar experiments showed that the hydrocarbons selectivity is related to their solubility degree. All these results suggest that the use of activated carbon in the removal of soluble hydrocarbons from waters with different salt concentrations is feasible.

Keywords: adsorption, activated carbon, ionic strength, aromatic hydrocarbons

## 1. Introducción

El desarrollo tecnológico y el crecimiento poblacional han incrementado la demanda mundial de energía en un 45% durante los últimos 20 años (The Economist, 2011). El consumo energético mundial representa un 80% del generado a través de combustibles fósiles, lo cual ha dado como resultado que la industria petroquímica incremente sus actividades, iniciando labores de exploración y extracción en alta mar o alrededor de las costas (EIA, 2012).

Derrames y accidentes forman parte de los riesgos ambientales de estas actividades productivas. Los incidentes reportados hasta ahora consistían en el vertimiento de hidrocarburos sobre la superficie del agua, donde la evaporación era uno de los mecanismos de transporte más importantes en la remoción de hidrocarburos del agua (NOA, 2010). Un nuevo caso de estudio se registró en el 2010, cuando un derrame profundo propició que cerca del 40% de los hidrocarburos se disolviera en la columna de agua (Atlas y Hazen, 2011).

Ante esta situación las tecnologías actuales no ofrecen una solución específica para la remoción de hidrocarburos disueltos en agua. Existen sólo dos tecnologías para remover hidrocarburos solubles: evaporación y adsorción, este último proceso representa una potencial alternativa para su aplicación en grandes cuerpos de agua. En la aplicación de esta tecnología, el carbón activado es el material adsorbente más empleado debido a su costo competitivo y alta capacidad de remoción. A pesar de que la remoción de hidrocarburos en solución acuosa ha sido ampliamente reportada (Radovic, 2001), existen escasas investigaciones que evalúan la presencia de iones en solución, así como la influencia de la fuerza iónica en el proceso de adsorción de compuestos orgánicos.

En este proyecto, se emplearon materiales a base de carbono, los cuales fueron modificados químicamente para evaluar su factibilidad en la remoción de tres compuestos aromáticos solubles en agua: benceno, tolueno y naftaleno, los cuales se encuentran en soluciones con diferentes concentraciones de sales y temperaturas.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Contaminación por hidrocarburos en medio acuático

La contaminación de las aguas por hidrocarburos en sistemas de almacenamiento, fuentes de abastecimiento subterráneo y superficial, así como en otros cuerpos de agua es un hecho que ocurre con relativa frecuencia. Actualmente, la liberación de hidrocarburos (HC) al medio acuático, es uno de los problemas emergentes de mayor impacto al ambiente. La tasa estimada de emisión de HC al medio marino, asciende a más de 6.2 millones de toneladas anuales; las principales fuentes de contaminación son: (1) corrientes continentales, (2) la deposición atmosférica y (3) las actividades petroquímicas (Bernabeu et al., 2009). Con un promedio anual de 250 accidentes relacionados a procesos de transporte y extracción, la industria petroquímica es la segunda responsable de la emisión de HC al medio marino. Durante el 2011, este sector registró un incremento en la producción de crudo de 1.3%, y proyecciones al año 2035, estiman un aumento gradual del 0.7% anual (BP, 2012; EIA, 2012).

### 2.2. Hidrocarburos del petróleo

El petróleo crudo es un fluido constituido principalmente por HC, divididos en dos categorías:

- (1) *Alifáticos* de cadena abierta y también cíclica (alcanos, alquenos, alquinos, entre otros)
- (2) *Aromáticos*, cuya base estructural es el anillo bencénico.

Dependiendo del número de anillos, se clasifican en:

- (2.1) *Monocíclicos*, que constan de 1 anillo bencénico (ej. BTEX)
- (2.2) *Policíclicos* que contienen de 2 a 9 anillos con diferente número de sustituyentes alquilo. Ejemplos son el naftaleno (2 anillos) y el fenantreno (3 anillos) (Bayona y Albaigés, 2006).

Por lo general, los compuestos más persistentes en solución son los policíclicos (HAP's), mientras que los monoaromáticos son más susceptibles a dilución, degradación y volatilización (Doble y Kumar, 2005)

### 2.3. Problemática de la emisión de hidrocarburos al ecosistema

La emisión de hidrocarburos al medio acuoso tiene efectos directos e indirectos en el funcionamiento de los ecosistemas. Especies sensibles pueden reducirse en su número de individuos por concentraciones letales ó subletales de compuestos tóxicos; esto conlleva una cascada trófica de alteraciones que inducen cambios en la dinámica de poblaciones, nutrientes y disponibilidad de oxígeno. Los efectos pueden detectarse hasta décadas después de haberse registrado el evento (Kingston, 2002). De acuerdo a estudios toxicológicos, podría decirse que los hidrocarburos más solubles son los más tóxicos a los organismos (Riazi y Roomi, 2008).

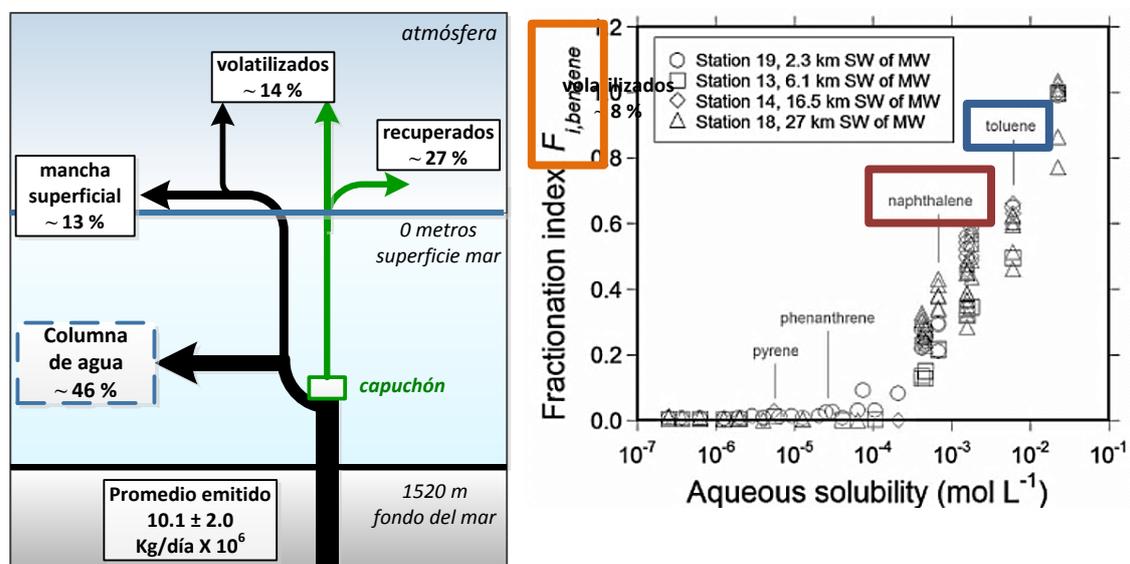
Como consecuencia del incremento en el uso del petróleo y sus derivados, la probabilidad de detectar estos tipos de hidrocarburos en el ambiente acuático se ha extendido de cuerpos superficiales como ríos y lagos, hasta lugares alejados como los mares y océanos, donde los valores de salinidad pueden variar desde 60 mg/L en agua dulce, hasta 17 y 35 mg/L en aguas salobres y marinas, respectivamente (Díaz y Martínez, 1999).

Los mayores impactos por liberación de HC al medio, están relacionados con derrames durante las labores de exploración y transporte. Por ejemplo, el derrame conocido como *Exxon Valdez* en 1989, el segundo más grande registrado, consistió en la fuga de un buque de carga, cerca de las costas de Alaska; los impactos producidos aún continúan siendo estudiados (Atlas y Hazen, 2011; Manoli y Samara, 1999).

Hasta hace poco, los derrames de HC sólo se registraban sobre la superficie del lecho marino. No obstante, en el año 2010 se presentó la mayor fuga de petróleo, con más de 4.1 millones de barriles a 1520 m de profundidad. Lo anterior generó un caso de estudio sin precedentes. Durante este derrame, el paso de los HC a través de la columna de agua derivó en una alta dilución de los HC en fase acuosa (~46%), comparada con las registradas sobre la superficie (~40%) y la fracción volatilizada (~14%). Esto debido a la presencia de alifáticos y aromáticos altamente solubles y de bajo peso molecular (Atlas y Hazen, 2011). Este nuevo escenario, plantea una gran cantidad de retos

científicos a vencer, ya que las estrategias actuales de respuesta, sólo están desarrolladas para las fracciones más pesadas y superficiales, sin embargo, hasta ahora no existen reportes sobre el control de HC disueltos en la columna de agua.

En la Figura 2.1 se muestra los resultados de la distribución y composición de HC en la columna de agua durante el derrame profundo (Reddy et al., 2011). Los compuestos solubles de mayor presencia corresponden al benceno, tolueno y naftaleno, los cuales han sido designados como contaminantes prioritarios (US EPA, 2012) por su alta toxicidad al medio. Debido a estas razones, estos compuestos fueron seleccionados como objeto del presente estudio.



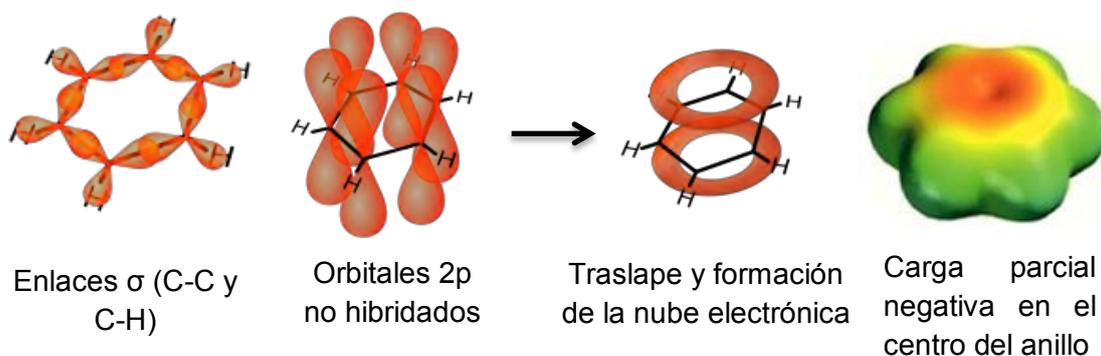
**Figura 2.1.** Balance de masa y fracciones solubles de mayor impacto en derrame profundo (Atlas y Hazen, 2011; Ryerson et al., 2012)

#### 2.4. Descripción química de los hidrocarburos seleccionados

Los HC seleccionados tienen un comportamiento químico similar al del benceno cuando se encuentran en solución. El benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) contiene una estructura plana debido a los seis átomos de carbono híbridos  $\text{sp}^2$ , cada uno con un orbital  $p$  no hibridado que se traslapa con los orbitales  $p$  de sus vecinos, formando un anillo continuo de orbitales arriba y abajo del plano de los átomos

de carbono. Como resultado, hay seis electrones  $\pi$  en este anillo de orbitales  $p$ , formando una “nube electrónica” que le confiere estabilidad (Figura 2.2). Todos los enlaces carbono-carbono tienen la misma longitud (1.397 Å), y todos los ángulos de enlace son exactamente de  $120^\circ$  (Wade, 1993).

Los electrones del anillo bencénico se concentran en el centro, por tanto, se creará un momento dipolar de carga negativa en esta región. Los átomos de carbono tendrán una carga parcial positiva que les permite reaccionar con otras moléculas.



**Figura 2.2.** Orbitales moleculares del benceno

El tolueno es un derivado monosustituyente del benceno en el cual uno de los seis átomos de hidrógeno es reemplazado por un grupo  $\text{CH}_3$ , por tanto, también es conocido como metilbenceno. El benceno y tolueno son líquidos incoloros y volátiles a temperatura ambiente (Lamarque, 2008).

En cuanto al naftaleno, es el hidrocarburo aromático policíclico (HAP) más simple y consiste en dos anillos de benceno fusionados, que contienen un total de 10 electrones  $\pi$ . El naftaleno tiene menos del doble de la energía de resonancia del benceno, debido a la menor densidad electrónica de los anillos aromáticos (60 kcal/mol por anillo), en comparación con la energía de resonancia del benceno 36 kcal/mol, lo que lo convierte en una molécula más reactiva. Su estado de agregación es sólido a temperatura ambiente y su volatilidad es baja (Wade, 1993).

Dependiendo de su carácter aromático, los HC absorben la luz ultravioleta y producen un espectro fluorescente característico. Son solubles en muchos disolventes orgánicos, pero presentan una solubilidad menor en agua, en menor medida cuanto mayor sea su peso molecular (Mastandrea et al., 2005).

Las principales propiedades fisicoquímicas de estos contaminantes se encuentran listadas en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Características físicas y químicas de los hidrocarburos en estudio

Compuesto	Fórmula desarrollada	PM (g/mol)	Punto de Ebullición (°C)	Solubilidad en agua (mg/L)	Coefficiente Octanol/H <sub>2</sub> O log <sub>10</sub> K <sub>ow</sub>
Benceno		78.1	80.1	1800	1.65
Tolueno		92.1	110.6	515	2.65
Naftaleno		128.2	218	31.5	3.33

Fuente: (Schwarzenbach et al., 2002)

## 2.5. Toxicología de los hidrocarburos

Los hidrocarburos poseen valores de solubilidad bajos en agua, pero altos en estructuras lipídicas. Por tanto, estos compuestos tenderán a bioacumularse en los tejidos grasos de animales marinos. Su partición a fases lipídicas estará dada en función del grado de hidrofobicidad y lipofilicidad, los cuales son proporcionales al peso molecular y al coeficiente de partición octanol-agua ( $K_{ow}$ ).

La mayoría de los compuestos no polares, no describen un modo de toxicidad específico. En lugar de ello, inducen respuestas tóxicas cuando su acumulación alcanza concentraciones críticas en tejidos grasos, derivando en narcosis no específica de organismos marinos. Adicionalmente, se han detectado alteraciones en la permeabilidad de las membranas celulares, particularmente de las branquias (Fleeger et al., 2003).

Las dosis letales medias ( $LC_{50}$ ) estimadas de benceno, tolueno y naftaleno para organismos marinos son de 48, 19 y 2.14 mg/L (Neff, 2002).

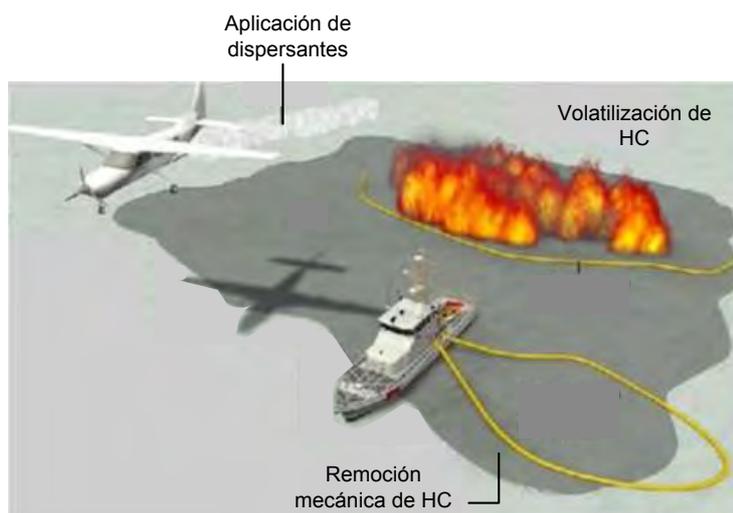
La curva de dosis-respuesta de los contaminantes en estudio son muy inclinadas; una ligera variación en la concentración, resulta en una respuesta toxicológica muy diferente en una población. El criterio para la salud humana (en el consumo de pescado) para benceno, tolueno es de 1.14, 270 y 54  $mg \cdot kg^{-1}$  respectivamente. La razón de que el valor de concentración para el

benceno sea tan bajo es porque es conocido como carcinógeno en mamíferos, derivando en enfermedades como leucemia. No existe evidencia de que algún otro aromático monocíclico tenga propiedades carcinogénicas, así como para compuestos policíclicos menores de 4 anillos (Neff, 2002). Con respecto al benceno, tolueno y naftaleno, los estudios señalan que no se bioacumulan a altas concentraciones en organismos marinos y/o sedimentos (EPA, 2013).

## **2.6. Metodologías de remoción de hidrocarburos**

Los métodos empleados para el control de derrames, son clasificados en: mecánicos, físicos, fisicoquímicos y biológicos (NOA, 2010). Ejemplos de métodos mecánicos y físicos son la quema y el desnatado, que consisten en la delimitación de una mancha de crudo, para posteriormente volatilizarla o colectarla en embarcaciones. El procedimiento fisicoquímico más común es la dispersión, la cual consiste en el uso de agentes dispersantes, que están constituidos por tensoactivos (surfactantes) que promueven la formación de aglomerados microscópicos, con un extremo hidrofílico y otro oleofílico. La aplicación de estas estrategias se representa en la Figura 2.3. Por último, las estrategias biológicas corresponden a la bioaumentación y bioestimulación, lo cual implica la aplicación de microorganismos y/o nutrientes, para favorecer la biodegradación de los HC. Sin embargo, las estrategias descritas anteriormente están diseñadas para la remoción de fracciones de alto peso molecular, que persisten en la superficie. Después de la remoción, aquellos hidrocarburos solubilizados, permanecerán en fase líquida y solamente podrán ser degradados lentamente (de meses a años) por procesos biológicos (Bernabeu et al., 2009).

Durante el derrame profundo del 2010, se emplearon grandes cantidades de agentes químicos dispersantes, en una proporción de ~1% v/v, es decir, 0.8 – 0.9 L por cada 100 L de crudo (NRC, 2005). Hasta la fecha, su uso es controversial, ya que no existen estudios completos de la toxicología de sus constituyentes (Judson et al., 2010). Los agentes dispersantes fragmentan la mancha de HC, pero no alteran su composición, inclusive, aumentan su área de exposición al medio, promoviendo su dilución. Como resultado, la toxicidad puede incrementarse hasta 52 veces para algunas especies (Rico-Martínez et al., 2013).



**Figura 2.3.** Estrategias de remoción de hidrocarburos superficiales

Partiendo de las metodologías tradicionales empleadas para la remoción de HC en aguas residuales, sólo las tecnologías de evaporación, adsorción y tratamientos biológicos son viables para la remoción de fases oleosas de pequeño tamaño ( $D_p \leq 5 \mu\text{m}$ ), así como HC disueltos (Coca et al., 2011). Sin embargo, las tecnologías de evaporación en un medio marino son poco prácticas, porque los HC se encuentran distribuidos en toda la columna de agua, a varios metros de profundidad.

En base a lo anterior, las tecnologías de adsorción ofrecen una potencial estrategia para la remoción de compuestos mono y policíclicos en solución, pero es necesario emplear materiales que permitan realizarlo de forma sostenible, en concordancia con acuerdos internacionales (ONU, 2012).

### 2.7. Definición de Adsorción

Adsorción es el proceso de transferencia de masa de una fase líquida (adsorbato), hacia la superficie de una fase sólida (adsorbente) (Gupta et al., 2009). Cuando la atracción entre el sólido y la molécula se lleva a cabo mediante fuerzas electrostáticas, recibe el nombre de fisisorción. Por el contrario, cuando existe la formación de un enlace químico entre el adsorbato y el adsorbente, es llamado quimisorción (Bansal y Goyal, 2005). En un sistema en donde no se puede hacer distinción entre fenómenos de adsorción,

precipitación, intercambio iónico y absorción, el término que se debe emplear es sorción (Gadd, 2009).

Cuando una cantidad de adsorbente está en contacto con un volumen de líquido que contiene un soluto adsorbible, la adsorción ocurre hasta alcanzar el equilibrio que se define como una igualación de las velocidades de adsorción y desorción, es decir, no hay adsorción neta que se lleve a cabo (Cooney, 1999).

## 2.8. Equilibrio de adsorción

El equilibrio de adsorción se representa a través de un isoterma, que cuantifica la afinidad del adsorbato por el adsorbente, y describe la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbida en equilibrio, a un valor de temperatura constante (Cooney, 1999).

Las isotermas se realizan a un volumen determinado de solución con una cantidad conocida de adsorbato junto con varias dosis de adsorbente. Una vez alcanzado el equilibrio, la concentración en la fase acuosa del adsorbato es medida y la capacidad de adsorción es calculada utilizando el siguiente balance de masa:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción del soluto (mg adsorbato/ g de adsorbente),  $C_o$  es la concentración inicial del adsorbato (mg/L),  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L),  $m$  es la cantidad de adsorbente (g) y  $V$  es el volumen del sistema (L).

Los ajustes matemáticos más empleados en la interpretación de isotermas, son las propuestas por Langmuir (1918) y Freundlich (1906); muchas otras han sido desarrolladas, las cuales tienen aplicaciones muy específicas como la de Fritz-Schulünder y la Redlich-Peterson (Foo y Hameed, 2010).

### 2.8.1. Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir fue el primer modelo desarrollado y se utiliza para describir el equilibrio entre la superficie y la solución como una reacción química reversible entre especies. Este modelo establece que: (a) la adsorción ocurre en sitios específicos sobre la superficie, (b) cada sitio activo se une sólo a una molécula del adsorbato, (c) la energía de adsorción es la misma para todos los sitios, y (d) no existen fuerzas de atracción entre moléculas adsorbidas adyacentes. La isoterma de Langmuir se representa a través de la siguiente fórmula:

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad \text{Ec.2}$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción del soluto (mg adsorbato/ g adsorbente),  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L),  $q_{max}$  es la máxima capacidad de adsorción (mg adsorbato / g de adsorbente) y  $b$  es la constante de adsorción de Langmuir (L/mg) (Bansal y Goyal, 2005; Crittenden et al., 2005)

### 2.8.2. Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich describe el equilibrio en superficies heterogéneas, donde la energía de los sitios es de tipo exponencial. Adicionalmente supone que la adsorción se da a través de multicapas, ya que existen interacciones entre las moléculas adsorbidas adyacentes. La relación empírica está descrita por la siguiente formula:

$$q_e = kC_e^{1/n} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción del soluto (mg adsorbato/ g adsorbente) ,  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L),  $k$  y  $n$  son las constantes de Freundlich para la capacidad de adsorción e intensidad de adsorción respectivamente (Crittenden et al, 2005).

Los procesos de adsorción se han estudiado generalmente en soluciones cuya fuerza iónica es muy baja, sin embargo la aplicación en aguas

salobres debe considerar parámetros adicionales que se discutirán brevemente en la siguiente sección.

### **2.9. Adsorción de hidrocarburos en agua salina**

La salinidad en aguas marinas es debido a la disolución de los iones sodio ( $\text{Na}^+$ , 0.5M) y Cloruro ( $\text{Cl}^-$ , 0.5 M) y en menor medida a los iones calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ , 0.01M), magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ , 0.05M) y carbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ , 0.002M). El 99% de las aguas oceánicas tiene una temperatura global de - 2 a 32°C y una salinidad de 33 a 37 g/L. (Millero, 2005).

La salinidad es un parámetro muy importante en la solubilidad de compuestos aromáticos en solución acuosa, ya que a medida que aumenta la salinidad, disminuye en forma directa su solubilidad (Neff, 2002). La solubilidad a su vez, es un parámetro determinante en la adsorción de compuestos orgánicos solubles. A pesar de la relevancia de la salinidad en solución, existen pocos estudios que hayan evaluado la interacción adsorbato-adsorbente, bajo condiciones salinas. En general, los reportes señalan que la presencia de un material adsorbente en una solución con alta fuerza iónica, generará cambios moleculares que dan lugar a la oclusión de sitios activos, reduciéndose así, la capacidad de enlace de los compuestos orgánicos (Love et al, 2005). Se ha reportado también, que la presencia de una sal disuelta en solución, puede aumentar o disminuir la capacidad de adsorción en función del adsorbato y de la concentración de sales (Arafat et al, 1999). Por otra parte, las sustancias con un mayor grado de hidrofobicidad, tienen mayor tendencia a acumularse sobre la superficie de un sólido, que permanecer en solución (Mézin y Hale, 2004). Otros factores que afectan la remoción de compuestos orgánicos en solución acuosa son: el tamaño de la molécula, su carga, y reactividad, además de la composición química de la superficie del adsorbente (Arafat et al., 1999).

### **2.10. Materiales adsorbentes**

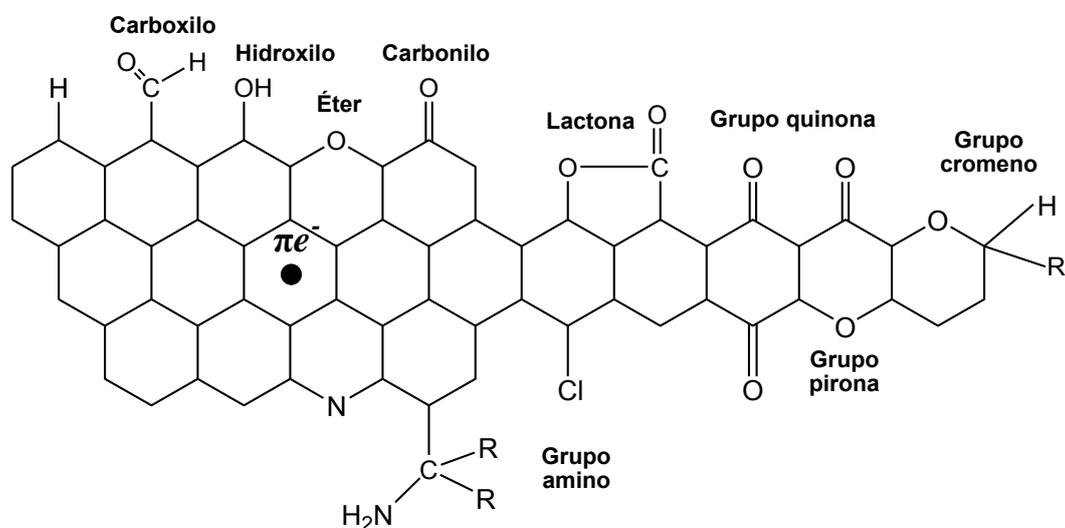
Los materiales adsorbentes más empleados para la remoción de contaminantes orgánicos son: carbón activado, alúmina, resinas poliméricas, zeolitas y sílice (Yang, 2003). La adsorción en carbón activado es actualmente la tecnología más empleada para el tratamiento de efluentes industriales, lodos y purificación de agua, debido a su naturaleza hidrofóbica, alta microporosidad

y costo competitivo (Nageeb, 2013). Debido a estas ventajas, en este trabajo se seleccionó un carbón activado granular comercial.

### 2.11. Carbón activado

La IUPAC define el carbón activado (CA) como un material poroso de carbono, producto de la descomposición sólida de materia orgánica o sintética, el cual ha sido sometido a reacciones químicas con líquidos o gases (Fitzer et al., 1995). También puede definirse como una disposición aleatoria o amorfa de láminas grafiticas con un alto grado de porosidad y amplitud de área específica. La estructura química en su superficie contiene sitios activos y dislocaciones que determinan su reacción química con otros átomos (Figura 2.4) (Bansal y Goyal, 2005).

El CA posee un carácter ácido-base, determinado por la concentración de grupos superficiales oxigenados presentes. Existen tres tipos de grupos carbono-oxígeno: ácidos, básicos y neutros. Los grupos ácidos (p. ej. carboxilo, lactona, fenólico, etc) dan propiedades hidrofílicas y de carga negativa, mientras que los grupos básicos se asocian con estructuras tipo cromeno o tipo pirona que brindan características hidrofóbicas y de carga positiva (Bansal y Goyal, 2005).



**Figura 2.4.** Representación esquemática de los principales grupos superficiales del carbón activado (Cárdenas-López et al, 2007)

### 2.11.1. Producción de carbón activado

Toda materia orgánica podría ser precursora en la fabricación de carbón activado, sin embargo, los materiales deben cumplir controles de calidad que limitan su número, algunos ejemplos se encuentran listados en la Tabla 2.2. Su preparación incluye dos etapas: (1) la carbonización del precursor y (2) la activación del producto carbonizado. Durante la etapa de carbonización, los precursores se exponen a una temperatura  $\leq 800^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera inerte. Elementos no carbonosos como el oxígeno, el hidrógeno y el nitrógeno, son volatilizados por la descomposición pirolítica del material. Al terminar esta etapa, los átomos de carbono se agrupan a sí mismos en láminas reticulares de anillos aromáticos entrecruzados de forma aleatoria. Estas láminas aromáticas dispuestas en forma irregular dan lugar a la formación de poros, los cuales confieren las propiedades adsorbentes al CA (Marsh y Reinoso, 2006).

Aunque durante la etapa de carbonización se da lugar a la formación de poros, no es suficiente para alcanzar la porosidad potencial del material, esto se logra mediante el proceso de activación, que expone el material carbonizado a agentes activantes y permite la formación de una estructura microporosa.

El proceso de activación puede ser químico o físico. La activación física emplea gases oxidantes como el  $\text{CO}_2$ , vapor de agua y oxígeno para retirar átomos de carbono de la estructura porosa de acuerdo a reacciones estequiometrias específicas. Las temperaturas de activación se encuentran entre  $600$  y  $900^{\circ}\text{C}$  (Gupta et al., 2009).

La activación química consiste en la adición de agentes como ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), hidróxido de potasio (KOH) carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), entre otros. Éstos promueven la eliminación de elementos diferentes al carbón (H, O, N, S). El proceso se realiza a temperaturas menores comparadas con la activación física ( $\approx 85^{\circ}\text{C}$ ), dando como resultado mayores rendimientos (27–47 % en peso) y una mejor estructura de los poros (Bansal y Goyal, 2005; Marsh y Reinoso, 2006).

**Tabla 2.2.** Ejemplos de precursores empleados en la elaboración de carbón activado (Gupta et al., 2009; Marsh y Reinoso, 2006)

Precursores		
Lignito	Antracita	Coque de petróleo
Madera	Cáscara de nuez	Residuos agrícolas
Turba	Carbón mineral	Residuos industriales

### 2.11.2 Modificación de carbón activado

El carbón activado ha demostrado diversas capacidades de remoción de compuestos orgánicos disueltos en agua, de acuerdo al área específica, estructura de los poros y grupos químicos superficiales (Marczewska et al., 2008). Estudios señalan que la química superficial es el factor más importante en los mecanismos de adsorción, ya que influyen interacciones electrostáticas y dispersivas (Moreno-Castilla, 2004). La modificación de CA con diferentes grupos funcionales es empleada para aplicaciones tecnológicas específicas, por ejemplo, la extracción de iones metálicos en soluciones así como el tratamiento de efluentes tóxicos.

La superficie del CA, en particular los átomos de carbono de los bordes de los planos basales, pueden encontrarse combinados en mayor o menor proporción con otros átomos distintos al carbono (heteroátomos). Dentro de ellos, los grupos oxigenados son ampliamente reconocidos por su influencia en el desempeño de sensores, rendimiento de reacciones catalíticas y de adsorción (Shen, Li, y Liu, 2008).

La naturaleza y concentración de los grupos funcionales superficiales puede modificarse a partir de dos tratamientos: (1) oxidación en fase gas o líquida para incrementar la concentración de grupos oxigenados, y (2) tratamiento térmico en una atmósfera inerte para la remoción selectiva de dichos grupos. Se ha reportado ampliamente que la presencia de grupos oxigenados incrementa la remoción de iones metálicos, pero produce una disminución en la adsorción de compuestos orgánicos, mientras que su ausencia favorece la adsorción de moléculas orgánicas, independientemente de su polaridad (Yin et al., 2007).

### 2.11.3. Remoción de hidrocarburos con carbón activado

El carbón activado ha sido empleado para la remoción de diversos compuestos aromáticos. Las revisiones incluyen compuestos monocíclicos y policíclicos, con una gran variedad de sustituyentes en los anillos bencénicos. La molécula de fenol ha sido la más estudiada, y sin embargo, no existe un mecanismo de adsorción aceptado por toda la comunidad científica (Radovic, 2001).

En solución, aquellas moléculas orgánicas que puedan ionizarse (p.ej. colorantes y surfactantes), serán adsorbidas por medio de interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato. Para moléculas de baja polaridad, se ha establecido la participación de uno o más de los siguientes tres mecanismos:

1. Interacciones dispersivas entre el anillo aromático del adsorbato y los electrones  $\pi$  de las láminas gráficas del CA.
2. Complejos donador-aceptor de electrones entre el anillo aromático y superficies no ácidas del CA.
3. Interacciones electrostáticas entre la carga superficial del CA y los iones de la solución.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, las características del adsorbente (área específica, porosidad, química superficial etc.), del adsorbato y de la solución (ej. pH y fuerza iónica) determinarán que mecanismos participarán en el proceso de adsorción (Bansal y Goyal, 2005; Moreno-Castilla, 2004).

Como se puede observar, el estudio de remoción de compuestos orgánicos solubles es escaso sobre todo en soluciones con diferentes fuerzas iónicas, sin embargo, su estudio es importante debido a que los derrames de HC ocurren en varios medios acuosos, desde cuerpos salobres hasta aguas marinas.

### 3. Justificación

Las estrategias de control de derrames de hidrocarburos contemplan aquellas fracciones que por su peso molecular, se concentran sobre la superficie del agua. Sin embargo, las fracciones solubles representan también un riesgo ambiental notable. A pesar de que la remoción de hidrocarburos disueltos por medio de materiales adsorbentes constituye una potencial herramienta de aplicación en cuerpos de agua, la influencia de iones en solución en los procesos de adsorción no se encuentra bien documentada. Materiales a base de carbono pueden implementarse en aguas contaminadas, disminuyendo la toxicidad al medio acuático.

### 4. Hipótesis

La aplicación de adsorbentes hidrofóbicos como el carbón activado promoverá interacciones tipo  $\pi$  con el benceno, tolueno y naftaleno debido a su estructura aromática.

El incremento de la fuerza iónica en solución, neutralizará la nube electrónica negativa del carbón activado, registrándose un aumento en la capacidad de adsorción, así como una disminución de su carga superficial.

Adsorbentes de carácter hidrofílico tendrán una mayor concentración de grupos oxigenados, lo que disminuirá su capacidad de adsorción.

### 5. Objetivo general

Determinar el efecto de la salinidad sobre la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos solubles en adsorbentes a base de carbono con diferentes grados de salinidad y, evaluar la factibilidad del uso de estos materiales para la remoción de hidrocarburos en medio salino.

### 5.1. Objetivos específicos

1- Determinar las propiedades fisicoquímicas de los materiales adsorbentes por medio de fisisorción de nitrógeno, determinación del punto de carga cero (PCC) y contenido de cenizas, con el fin de relacionar estas propiedades con los mecanismos de adsorción involucrados.

2- Determinar las curvas de distribución de carga superficial por titulación potenciométrica a diferentes fuerzas iónicas, para evaluar la influencia de la salinidad en la carga neta del material.

3- Implementar la metodología para obtener CA's con diferentes grados de hidrofobicidad, a partir del tratamiento químico y térmico de los materiales. Estas modificaciones permitirán determinar la influencia de grupos oxigenados en la adsorción de los hidrocarburos en estudio.

4- Determinar las isothermas de adsorción a altas y bajas concentraciones de los hidrocarburos modelo en los materiales modificados y sin modificar, para evaluar la capacidad máxima de adsorción, así como efectos hidrofóbicos a concentraciones equimolares.

5- Determinar las cinéticas de adsorción de los contaminantes en los diferentes medios de estudio, para la determinación de las velocidades de adsorción.

6.- Determinar la selectividad de la adsorción a través de isothermas de adsorción equimolares.

7- Establecer la relación entre capacidad de adsorción, el área específica de los adsorbentes y la salinidad, para establecer la factibilidad del uso de los adsorbentes en estudio en un medio salino real.

## 6. Materiales y Métodos

### 6.1 Sustancias químicas

Se emplearon reactivos grado analítico, adquiridos de Sigma Aldrich, con un grado de pureza mayor al 99%. Con el fin de simular el medio marino, se utilizó un reactivo conocido como Instant Ocean®, cuya composición se muestra en la Tabla B.1 del Anexo B.

El carbón activado que se utilizó en este estudio fue: Filtrasorb-400 (Calgon), elaborado a partir de carbón bituminoso, con un tamaño de partícula  $>840 \mu\text{m}$  (ASTM 20). Este material se modificó térmicamente y químicamente como se describe en la sección 6.3.

### 6.2 Medios de estudio

La capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes se evaluó en medios y concentraciones especificadas en la Tabla 6.1. Las soluciones de estudio fueron: (1) Un blanco experimental de agua desionizada con una conductividad menor a  $11 \mu\text{S/cm}$ , (2) una solución de NaCl 0.5 M y (3) una solución de agua marina artificial, a una concentración de  $33 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Huckins et al., 1999).

**Tabla 6.1.** Reactivos y solubilidades máximas empleadas para soluciones patrón.

Reactivo	Solubilidad		
	H <sub>2</sub> O <sup>1</sup> (mg/L)	NaCl 0.5M <sup>2</sup> (mg/L)	I. Ocean <sup>3</sup> (mg/L)
Benceno	1800	1438	1391
Tolueno	515	404.4	379
Naftaleno	31.5	23.4	17.2

<sup>1</sup> Solubilidad reportada en fichas MSDS (Shell Chemicals, 2010)

<sup>2</sup> Valores a partir de la constante de Setschenow (Xie, et al, 1997),

<sup>3</sup> Solubilidades reportadas por Xie, et al, 1997.

### 6.3 Modificación de carbón activado

#### 6.3.1 Tratamiento químico utilizando ácido nítrico

Un total de 12.5g de carbón F-400 se oxidó empleando 50 mL de ácido nítrico a una concentración 8 M durante 30 minutos a una temperatura  $\approx 85^{\circ}\text{C}$ , en un reactor de tres bocas conectado a un condensador. Después de la oxidación, la muestra se lavó continuamente con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro. Posteriormente, la muestra se secó en una estufa a  $110^{\circ}\text{C}$  por 24 h y finalmente se almacenó en un desecador. A la muestra oxidada se le identifica como F-400Cox.

#### 6.3.2 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico se realizó en un reactor tubular (Carbolite Panasonic). Aproximadamente 10 gramos de carbón F-400 se colocó en el reactor y se calentó a  $800^{\circ}\text{C}$ . El tratamiento se realizó bajo un flujo de 0.5 L/min de un gas compuesto de 98% He y 2 %  $\text{H}_2$ .

El tratamiento inició calentando la muestra con una rampa de temperatura de  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto desde la temperatura ambiente, hasta alcanzar los  $800^{\circ}\text{C}$ . La muestra se mantuvo a  $800^{\circ}\text{C}$  durante 1h. Las muestras resultantes de este tratamiento, serán identificadas como F-400Tox.

### 6.4. Caracterización físico-química de los carbones activados

#### 6.4.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis de las muestras se realizó en un analizador termogravimétrico modelo Versa Therm (Thermo Cahn). Para dicho fin se utilizó 150 mg de F-400, F-400Cox y F-400Tox, y se usó un flujo de aire de  $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a una rampa de temperatura de  $5^{\circ}\text{C}$  por min a partir de la temperatura ambiente hasta  $1100^{\circ}\text{C}$ . El equipo proporcionó la velocidad de desgasificación y el contenido de cenizas de los materiales adsorbentes.

#### 6.4.2 Determinación de área específica y distribución del tamaño de poro

El área específica y la distribución de tamaño de poro de los carbones activados (F400, F400Cox y F400 Tox) fueron determinadas mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K utilizando el analizador

ASAP 2020 (Micrometrics). El área específica se midió empleando la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poro se obtuvo por medio de la teoría funcional de la densidad (DFT).

#### *6.4.3. Determinación del punto de carga cero*

El punto de carga cero (PCC) se determinó de acuerdo a la siguiente metodología: en tubos de vidrio con tapa de teflón de 30 mL se colocaron 10 mL de agua desionizada previamente gasificada con N<sub>2</sub> y se adicionaron diferentes masas de los materiales que corresponden a valores de 0.01, 0.05, 0.5, 1, 1.25, y 1.5 g de F-400, F-400Cox y F-400Tox respectivamente. Los tubos se sellaron y se mantuvieron en agitación constante por 72h. Posteriormente se midió el pH y se graficó la masa vs pH. La lectura obtenida en la asíntota, correspondió al PCC.

#### *6.4.4. Química superficial de los carbones activados*

Para la determinación de los grupos funcionales en la superficie de los materiales, se realizó una titulación potenciométrica bajo los siguientes pasos: Aproximadamente 0.1 g de carbón activado F-400, F-400Tox y F-400Cox, se molió al menor tamaño de partícula posible, y se colocó en recipientes con 50 mL de solución de NaCl que contenían una fuerza iónica de 0.15, 0.3 y 0.45 M. Esta mezcla se agitó durante 12 horas, y se colocó en la tituladora automática (Mettler Toledo). La titulación se llevó a cabo a través del software LabX for Titrator, a partir de un intervalo de pH de 3 a 11, saturando la solución con nitrógeno gas para evitar la disolución de CO<sub>2</sub>. Los resultados se analizaron en el software SAEIUS, el cual proporciona la variación de la carga superficial con respecto al pH, así como la concentración de los grupos funcionales con respecto a su pKa.

## 6.5 Isotermas de adsorción

### 6.5.1. Alta concentración

Se preparó las soluciones patrón de los tres contaminantes en los tres medios de estudio como lo indica la Tabla 6.1 y a partir de estas concentraciones se preparó las diluciones de trabajo. Se adicionó 0.04g de carbón activado F-400 a un volumen de 35 mL de solución, en un recipiente de vidrio ámbar con tapa de Teflón y sin espacio libre de cabeza. Los experimentos se realizaron a 25 °C sin control de pH y a 120-130 rev/min. Al alcanzar el equilibrio, se determinó la concentración final de los contaminantes en las soluciones por el espectro UV-VIS (Thermo Aquamate) a las longitudes de onda de 254.5, 261 y 284 nm para benceno, tolueno y naftaleno, respectivamente. Se seleccionó la longitud de onda para cada contaminante a partir de los espectros UV-Vis realizados a un intervalo de longitud de onda entre 200 a 1100 nm en el equipo UV-Vis Aquamate Thermo Scientific.

La capacidad de adsorción de los carbones activados se determinó por medio de un balance de masa (Ec.1) y las isotermas de adsorción fueron ajustadas a los modelos de Langmuir y Freundlich reportados en las Ec. 2 y Ec.3 (Sección 2.8)

### 6.5.2. Baja concentración

Adicionalmente, se realizó isotermas a baja concentración de benceno y tolueno para cuatro medios de estudio (H<sub>2</sub>O Desionizada, NaCl 0.25 M, NaCl 0.5M e Instant Ocean®), tomando como referencia los valores de solubilidad del Naftaleno a 31.5, 27.12, 23.14 y 17.2 mg/L, respectivamente. Se determinó las isotermas de adsorción sin control de pH y bajo las mismas condiciones a alta concentración.

### 6.5.3. Concentraciones equimolares

Para evaluar selectividad en la adsorción de contaminantes, un mismo número de moles de benceno, tolueno y naftaleno se adicionó a las soluciones de trabajo en agua, NaCl 0.5 M e Instant Ocean®. Para ello se emplearon los mismos volúmenes y condiciones de trabajo, la muestra se agitó a 120-130

rev/min a 25°C por 72h. Para conocer la concentración final de HC, se midió cada muestra con las tres diferentes longitudes de onda al mismo tiempo.

### **6.6 Cinéticas de adsorción**

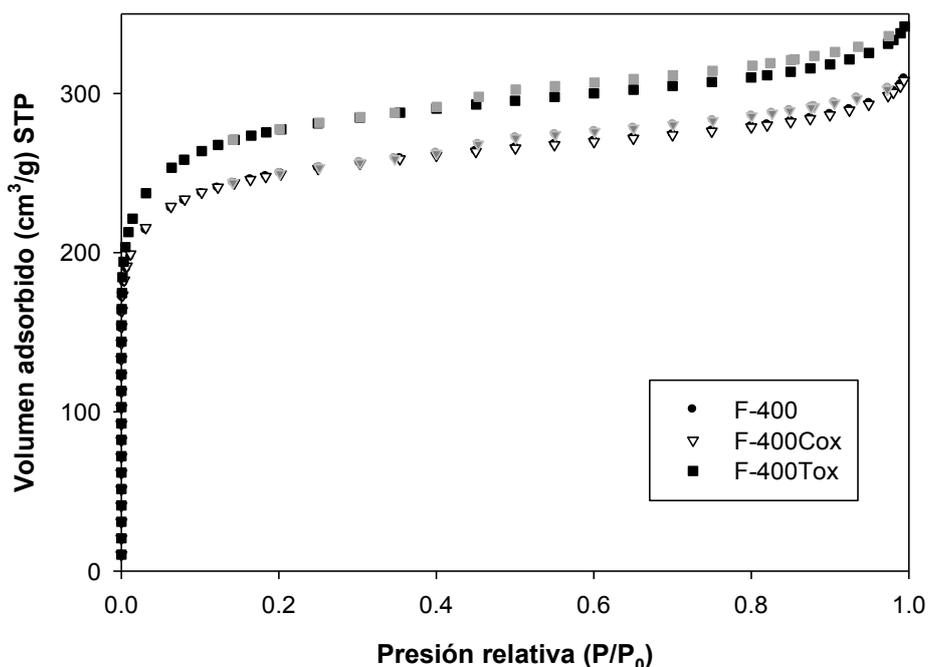
Se determinó la cinética de adsorción para cada contaminante en los tres medios de estudio. Para ello se prepararon 500 mL de solución, a las concentraciones reportadas en la Tabla 6.1. Posteriormente se adicionó 35 mL de la solución original a 15 recipientes de vidrio ámbar que contenían 0.04g del material adsorbente y se colocó a 25°C y 120-130 rev/min. Para cada tiempo de muestreo se tomó una muestra a 1, 5, 10, 15, 30 min y 1, 2, 4, 7, 10, 15, 20, 30, 40 y 50 h. Cada muestra se analizó en el espectro UV-VIS (Thermo Aquamate) a las longitudes de 254.5, 261 y 284 nm para obtener las concentraciones de benceno, tolueno y naftaleno respetivamente.

## 7. Resultados y discusión

### 7.1 Área específica y distribución de tamaño de poro

El área específica y distribución de tamaño de poro se determinó mediante isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K mediante el empleo de la ecuación de BET y la teoría del funcional de la densidad (DFT).

La Fig. 7.1 muestra las isothermas de adsorción para los carbones activados F-400, F-400Cox y F-400Tox, las cuales corresponden a isothermas tipo II, indicando la presencia de micro, meso y macroporos en los materiales (Lowell y Shields, 1984). La forma de la curva sugiere una alta microporosidad, con una histéresis de desorción cercana a la de adsorción, lo cual indica que el material no tiene un alto contenido de poros tipo rejilla o cuello de botella, es decir, que los intersticios del material no afectan significativamente la difusión del adsorbato.



**Figura 7.1** Isothermas de adsorción de nitrógeno (negro) y desorción (gris) para las tres muestras analizadas.

La Tabla 7.1 resume los resultados obtenidos a través de las aproximaciones BET y DFT. Con respecto al área total ( $S_{BET}$ ), el tratamiento ácido disminuyó ligeramente su valor con respecto al CA sin modificar debido al bloqueo parcial de los microporos por la integración de grupos superficiales oxigenados que limitan el paso de las moléculas de  $N_2$  y la degradación de las láminas gráficas. Por otro lado, el tratamiento térmico incrementa el área neta por la descomposición de grupos que obstruyen espacios intersticiales (Villacañas, et al., 2006). Ambos tratamientos incrementaron el área de los microporos ( $A_{micro}$ ), por otra parte; el carbón F-400Cox disminuyó el tamaño de los meso- y macroporos, mientras que el tratamiento térmico los incrementó. Esto puede explicarse debido a que la severidad del tratamiento oxidativo no modificó significativamente la estructura los meso- y macroporos, no obstante algunos de ellos dieron lugar a la formación de microporos. Con respecto al tratamiento térmico, la volatilización no selectiva de grupos químicos incrementó los tres tipos de poros.

Las propiedades texturales de los adsorbentes reportadas en la Tabla 7.2, señalan que un elevado porcentaje del volumen de poro (>80%) se encuentra en el intervalo de los microporos. Los valores son similares a los reportados por (Wibowo et al., 2007). Los diferentes tratamientos no produjeron cambios significativos en las propiedades texturales del material, por tanto, se puede inferir que la química superficial es uno de los factores más importantes que determinará el proceso de adsorción de los HC (Arafat et al, 1999; Radovic, 2001; Shen et al., 2008; Wibowo et al., 2007).

**Tabla 7.1.-** Áreas específicas de las muestras analizadas

	$A_{BET}^1$ m <sup>2</sup> /g	$A_{micro\ DFT}^2$ m <sup>2</sup> /g	$A_{meso\ DFT}^2$ m <sup>2</sup> /g	$A_{macro\ DFT}^2$ m <sup>2</sup> /g
<b>F-400</b>	850	810	39	0.10
<b>F-400Cox</b>	848	814	34	0.08
<b>F-400Tox</b>	944	897	47	0.17

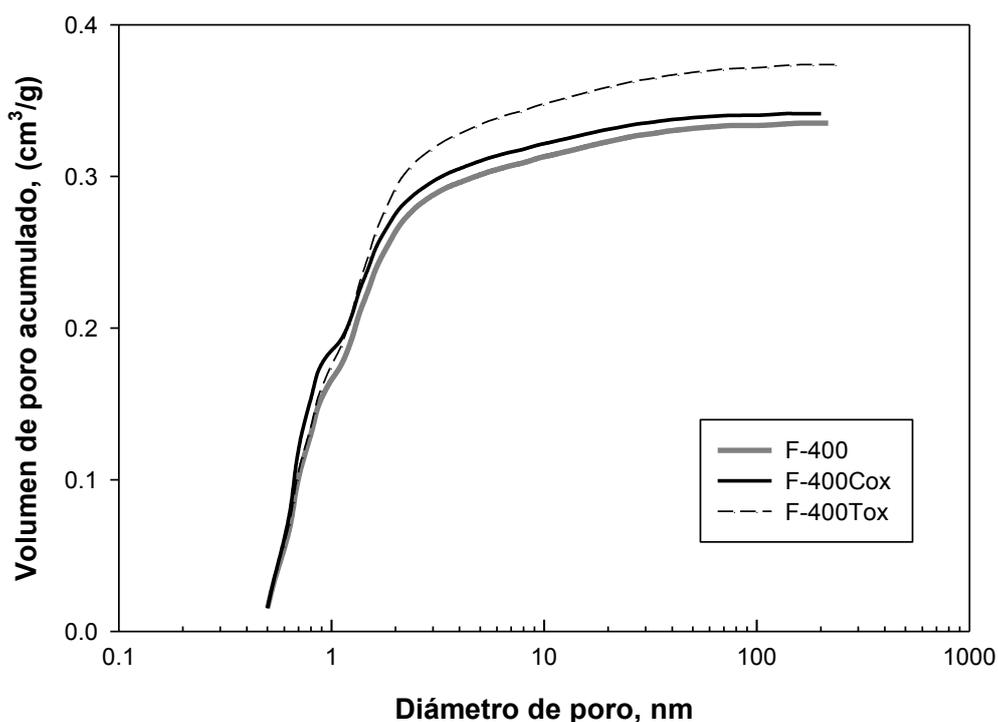
<sup>1</sup>BET. Datos a partir del ajuste de Brunauer-Emmett-Teller

<sup>2</sup>DFT. Datos a partir de la Teoría de la Densidad Funcional

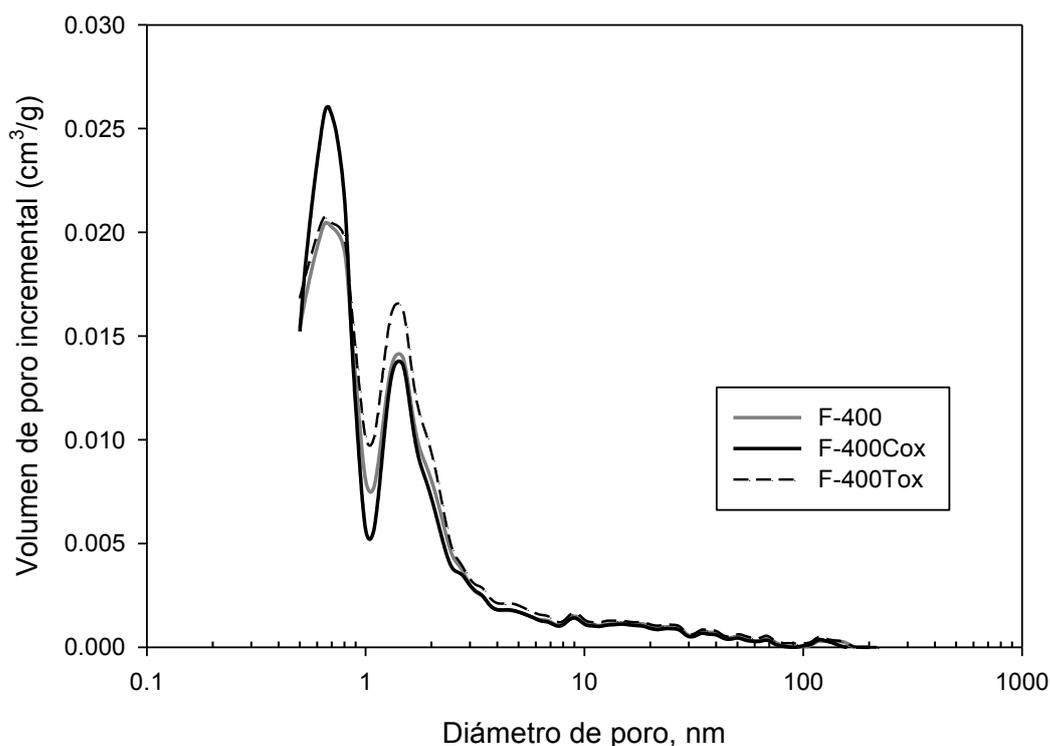
**Tabla 7.2.-** Parámetros de volumen poro de los materiales de estudio

	$V_{\text{micro}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{meso}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{macro}}$ $\text{m}^2/\text{g}$
<b>F-400</b>	0.299	0.068	0.003
<b>F-400Cox</b>	0.299	0.063	0.002
<b>F-400Tox</b>	0.334	0.076	0.005

La distribución de tamaño de poro representa la estructura interna del carbón, constituida por un conjunto de poros regulares que no interactúan entre sí. Esta distribución es importante porque está relacionada con determinaciones de cinéticas y de equilibrio, lo cual determina su aplicación a escala industrial (Wibowo et al., 2007). La Figura 7.2 señala que el volumen total de poros es similar para todos los tratamientos, a pesar de ello el tratamiento térmico aumentó el volumen de los micro, meso y macroporos. La Figura 7.3 muestra una distribución bimodal con picos a intervalos de 0.4-0.6 y 1.3-1.6 nm, es decir por debajo de los microporos ( $\geq 2\text{nm}$ ), por lo que se observó que no existe un bloqueo a la superficie de los microporos debido a los tratamientos.



**Figura 7.2.** Distribución del tamaño de poro



**Figura 7.3.** Distribución del tamaño de poro.

Es importante evaluar el contenido de cenizas del material porque un alto porcentaje da lugar a la formación de grupos hidrofílicos sobre el carbón activado. De acuerdo al análisis por TGA (Tabla 7.3), en los tratamientos se removió cierta fracción de ceniza, promoviendo la formación de poros en las muestras. Los valores registrados no representan una influencia significativa en los procesos de adsorción (Marczewska et al., 2008).

La velocidad de desgasificación de los materiales adsorbentes se encuentra en la figura C.1 del Anexo C, el pico a  $\approx 425^{\circ}\text{C}$  se atribuye a la gasificación de las láminas gráficas de los materiales. La muestra F-400Cox disminuyó la temperatura de descomposición por la volatilización de grupos oxigenados.

## 7.2 Punto de carga cero

El punto de carga cero (PCC), es el pH en el cual las cargas positivas y negativas de un material están balanceadas. Cuando el pH de la solución de trabajo es menor que el PCC la superficie del adsorbente está cargada positivamente, en tanto que si es mayor, la superficie será negativa.

En este trabajo el PCC se determinó antes y después de la modificación de los materiales. En la Tabla 7.3 se muestran los valores obtenidos para cada muestra. El PCC del material F-400Cox disminuyó debido al tratamiento con ácido nítrico, que da lugar a la formación de grupos ácidos que contienen átomos de H-, y O- en su superficie (ej. ácidos carboxílicos y lactonas). Resultados similares se han reportado anteriormente (Franz et al., 2000; Li, et al., 2009). La técnica de titulación potenciométrica nos permitirá determinar si efectivamente los tratamientos modificaron los grupos superficiales de los materiales (Sección 7.3)

El PCC del material F-400Tox aumentó después de la modificación térmica a 800°C, esto debido a que una fracción de los grupos oxigenados superficiales, se oxidó y se desprendió en forma de dióxido y monóxido de carbono disminuyendo su concentración después de tratamiento. El nuevo carácter básico que adquirió el material se debió a dos razones principales: (1) la formación de nuevos grupos funcionales (ej. carbonilo, pirona, cromeno, etc.) y/o (2) debido a la presencia de electrones  $\pi$  deslocalizados en sitios básicos libres de oxígeno, que se encuentran en los planos basales del carbón activado (Villacañas et al, 2006).

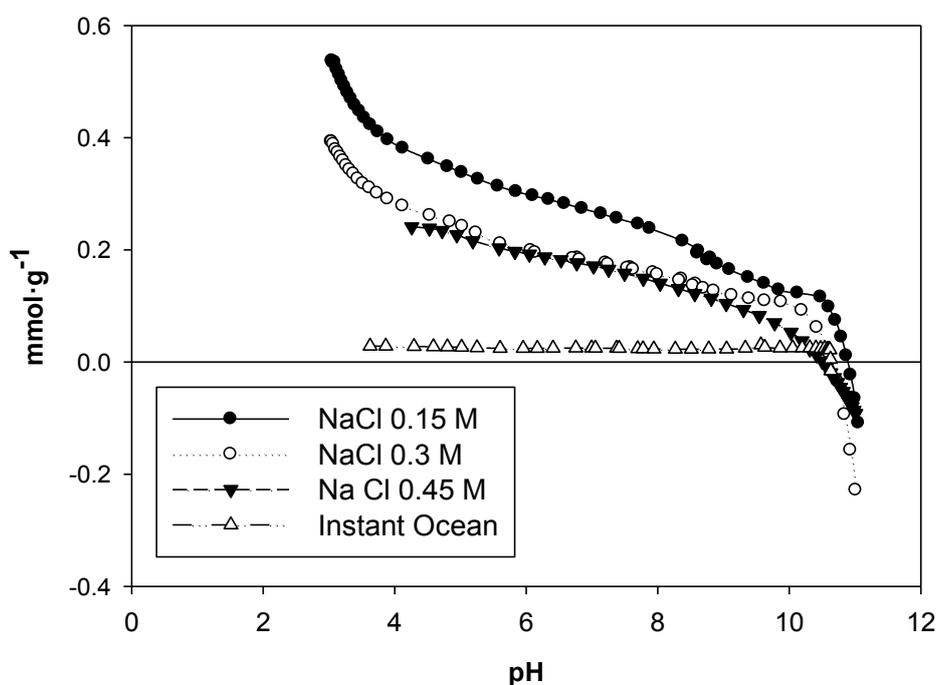
La velocidad de desgasificación de los materiales se realizó en el TGA para corroborar el grado de oxidación de los adsorbentes (Figura C.1, Anexo C). El pico a  $\approx 425^\circ\text{C}$  se atribuyó a la gasificación de las láminas gráficas en los tres materiales. La gráfica de la muestra F-400Cox se desplazó ligeramente a la izquierda, es decir, disminuyó la temperatura de descomposición por la volatilización de grupos oxigenados.

**Tabla 7.3** Valores del punto de carga cero y contenido de cenizas

	H <sub>2</sub> O Des	% de cenizas
<b>F-400</b>	7.73	6.8
<b>F-400Cox</b>	4.04	5.6
<b>F-400Tox</b>	8.70	6.2

Para evaluar la relación del PCC y carga superficial de los materiales bajo diferentes fuerzas iónicas, se compararon las curvas de carga superficial de los tres materiales en solución (Figuras 7.4, 7.5 y 7.6), como puede observarse, el incremento de la fuerza iónica disminuyó la carga positiva del material.

Sin embargo, en los materiales modificados, se registró una disminución más acentuada del PCC. Las razones que pueden explicar estas diferencias son que al aumentar la concentración de sales, los iones positivos pueden estabilizar las cargas negativas de los electrones del carbón activado, reduciendo la cantidad de protones adsorbidos y por tanto, registrando un aumento de la acidez global de los materiales (Arafat et al., 1999). Por último los cambios en el PCC de los materiales sugieren que interacciones electrostáticas pueden influir en la adsorción de los contaminantes orgánicos. En las siguientes secciones se explica la influencia de este parámetro en el proceso de adsorción.



**Figura 7.4** Curvas de carga superficial de los materiales F-400 bajo diferentes fuerzas iónicas

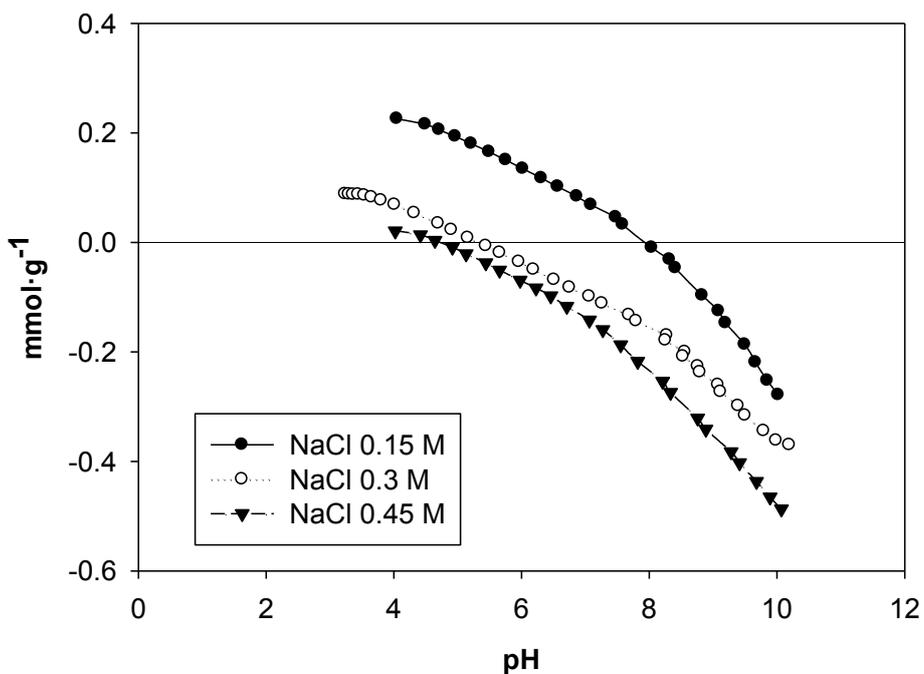


Figura 7.5 Curvas de carga superficial de los materiales F-400Cox bajo diferentes fuerzas iónicas

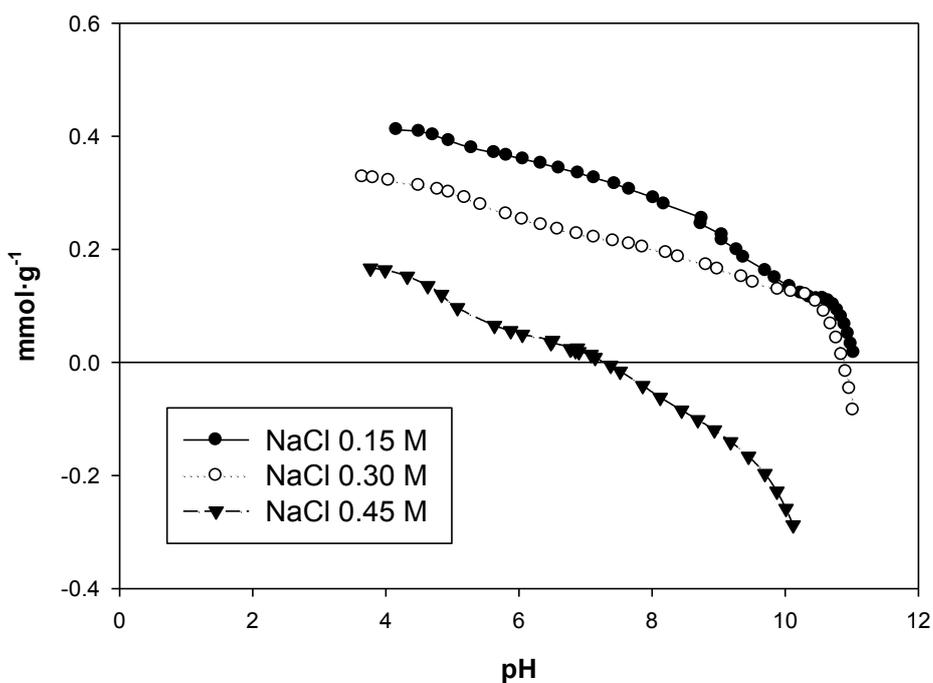


Figura 7.6 Curvas de carga superficial de los materiales F-400Tox bajo diferentes fuerzas iónicas

### 7.3 Determinación de grupos funcionales del carbón activado

Los grupos funcionales de las láminas grafiticas constituyen un pequeño porcentaje del material (<10%), pero influyen directamente en la química superficial del CA. La determinación de los grupos funcionales ácidos de las muestras F-400, F-400Cox y F-400Tox se realizó mediante titulaciones potenciométricas a diferentes fuerzas iónicas (NaCl 0.15, 0.30 y 0.45 M). Los resultados de las Tablas 7.4 y 7.5 confirman que la concentración de grupos ácidos de los carbones activados modificados F-400Cox y F-400Tox bajo diferentes fuerzas iónicas, aumenta y disminuye respectivamente con respecto al material sin modificar. De acuerdo al análisis de distribución de los pKa's, los principales grupos ácidos presentes corresponden a los carboxílicos, lactónicos y fenólicos (Walker, 1984).

**Tabla 7.4.-** Sitios activos presentes en la superficie de los CAs modificados

Material	Fuerza Iónica (mol·L <sup>-1</sup> NaCl)	Sitios Carboxílicos (mmol/g)	Sitios Lactónicos (mmol/g)	Sitios Fenólicos (mmol/g)
F-400	0.15	0.44	0.04	0.12
	0.30	0.34	0.02	0.06
	0.45	0.06	0.03	0.24
	~0.38 <sup>1</sup>	0.07	0.06	0.34
F-400Cox	0.15	0.08	0.08	0.90
	0.30	0.17	0.06	0.29
	0.45	0.08	0.17	0.37
F-400Tox	0.15	0.08	0.17	0.22
	0.30	0.15	0.04	0.07
	0.45	0.06	0.06	0.06

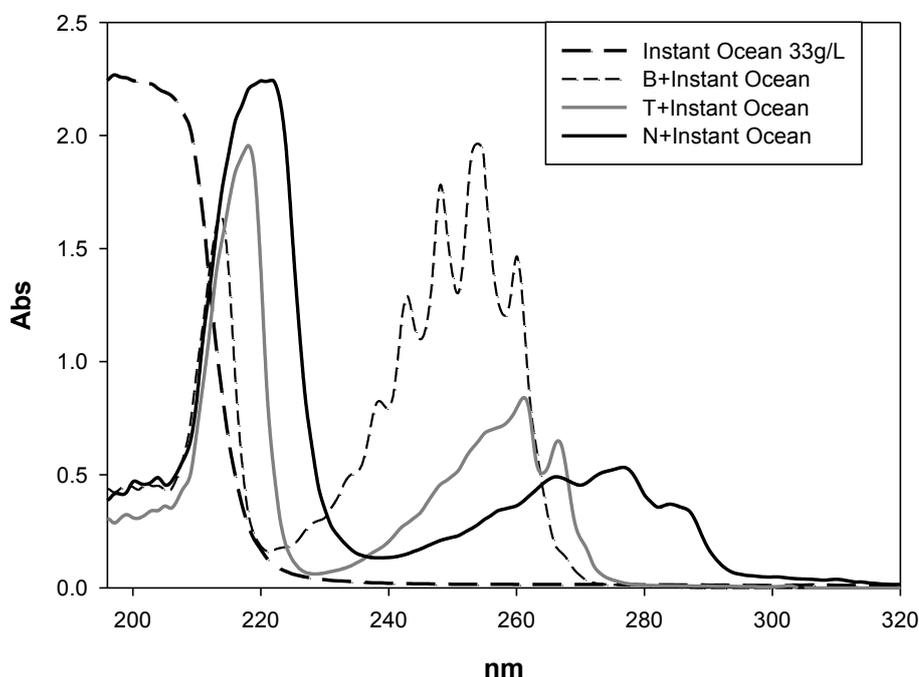
<sup>1</sup> Fuerza Iónica estimada en base a una solución 2:1 de Instant Ocean (~0.76M)

Tabla 7.5. Sitios ácidos totales en los materiales de estudio

Muestra	Fuerza iónica (mol·L <sup>-1</sup> NaCl)	Sitios ácidos totales (mmol/g)
F-400	0.15	0.589
	0.30	0.419
	0.45	0.341
F-400Cox	0.15	1.057
	0.30	0.488
	0.45	0.621
F-400Tox	0.15	0.471
	0.30	0.261
	0.45	0.175
Instant Ocean	~0.38	0.465

#### 7.4 Isotermas de Adsorción

A través de los resultados de los espectros UV-Vis (Figura 7.7) se demostró que los picos de absorbancia no se solapan entre contaminantes o los medios, lo que permite seleccionarlos para la determinación de la concentración de cada contaminante.



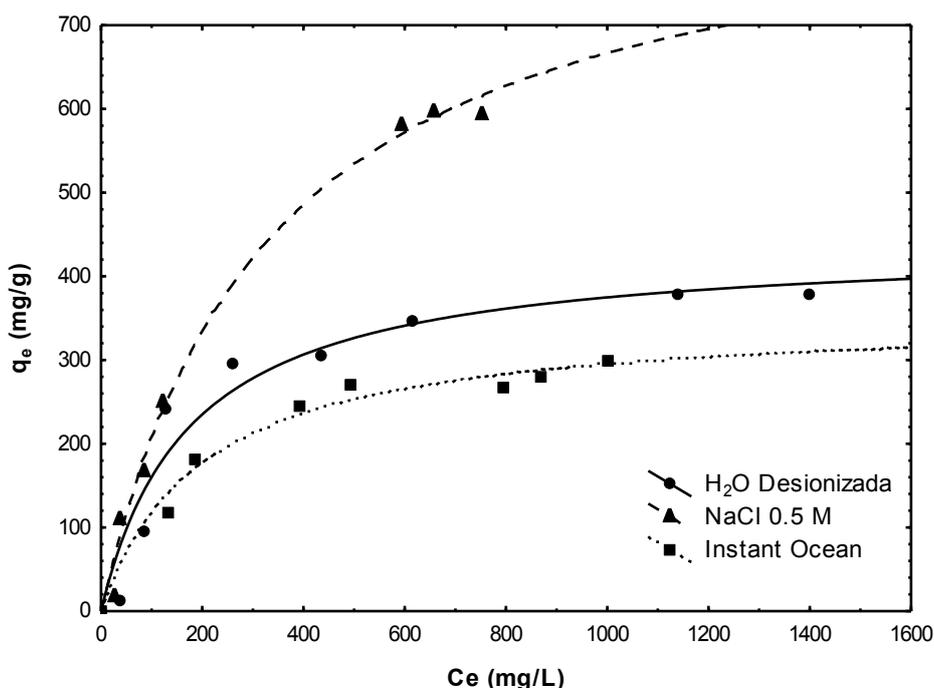
**Figura 7.7** Espectros de UV-Vis de los compuestos de interés. (Las letras B, T y N, pertenecen a los compuestos benceno, tolueno y naftaleno respectivamente).

##### 7.4.1 Alta concentración de hidrocarburos

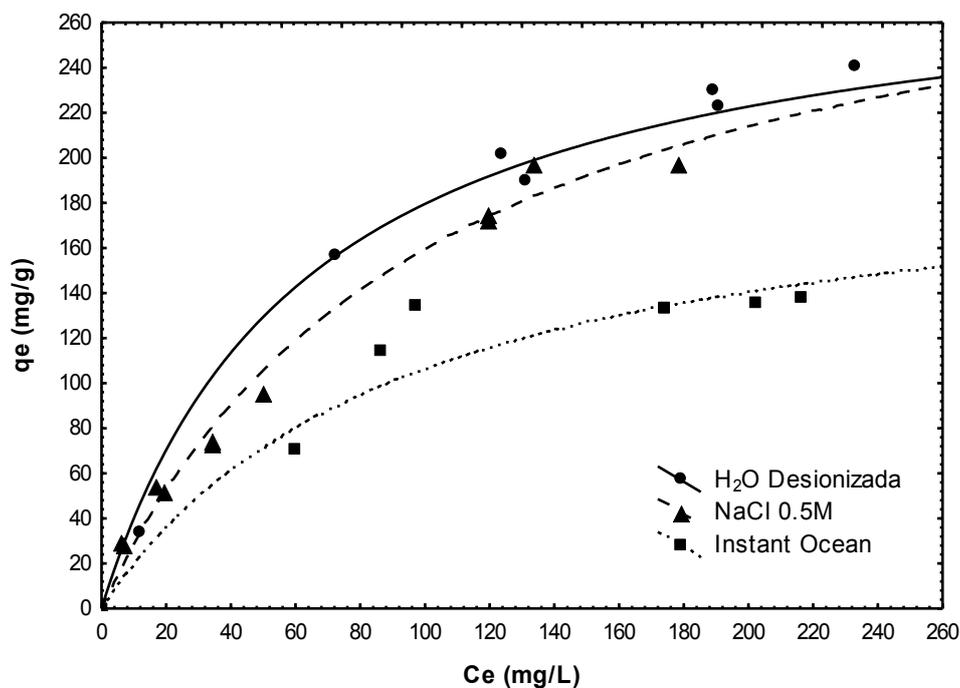
Los datos de equilibrio de adsorción de las moléculas benceno, tolueno y naftaleno, se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, los cuales son los más reportados en la literatura (Radovic, 2001). El modelo de Langmuir registró los mejores ajustes para los tres contaminantes en los tres medios de estudio. La expresión matemática, se encuentra descrita en la Ec. 1. Las Figuras 7.8, 7.9 y 7.10 representan las isotermas de adsorción de los tres HC en los tres medios de estudio. Las figuras muestran con símbolos los datos experimentales y el ajuste del modelo con una línea. Como se puede observar el ajuste matemático describe adecuadamente los datos experimentales. Los parámetros de Langmuir se calcularon empleando regresiones no lineales a

través del software *Stadística*. Los parámetros óptimos para todos los datos experimentales, se encuentran listados en la Tabla 8.6. En el caso de la solución de naftaleno, modelos tipo S, de Freundlich, BET y Redlich-Peterson, también han sido reportados (Ania et al., 2007; Walters y Luthy, 1984).

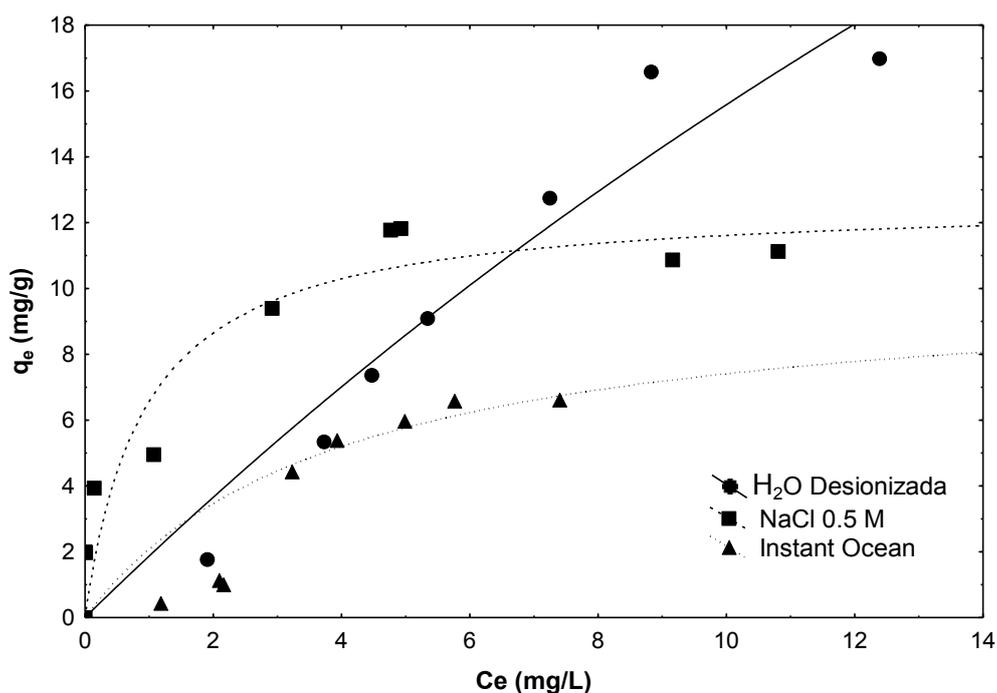
Dado que el modelo de Langmuir ofreció el mejor ajuste a los datos experimentales, se puede sugerir que se ha formado una monocapa de HC sobre la superficie del adsorbente. Por lo tanto, es posible determinar el número de moléculas que podrían ser adsorbidas de cada HC por m<sup>2</sup> de material adsorbente. Los valores de la primera columna corresponden a los puntos donde se registraron los valores asintóticos de capacidad de adsorción ( $q_e$ ) para cada isoterma. La segunda columna reporta el número de moles adsorbido por m<sup>2</sup> de material a partir de las áreas 21.3, 21.6 y 33.68 Å<sup>2</sup> para las molécula de benceno, tolueno y naftaleno, respectivamente (Lu et al., 2006), suponiendo un mecanismo de adsorción cara a cara ó tipo sándwich (Headen et al., 2010) (Figura 7.11). La diferencia entre valores teóricos y experimentales indica cierta repulsión de las moléculas por el adsorbente, la cual se acentúa en el caso de la solución con agua marina por el bloqueo de poros.



**Figura 7.8** Isotermas de adsorción de benceno en las tres soluciones de estudio. Las líneas representan el ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir.



**Figura 7.9** Isothermas de adsorción de tolueno en las tres soluciones de estudio. Las líneas representan el ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir.



**Figura 7.10** Isothermas de adsorción de naftaleno en las tres soluciones de estudio. Las líneas representan el ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir.

**Tabla 7.6** Parámetros de Langmuir para los isotermas de adsorción de los tres hidrocarburos y medios estudiados.

Solución	b [L mg <sup>-1</sup> ]	q <sub>max</sub> [mg g <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
B + H <sub>2</sub> O Des.	0.006	440.5	0.97
B + NaCl 0.5 M	0.003	887.0	0.99
B + Instant Ocean	0.001	355.1	0.99
T + H <sub>2</sub> O Des.	0.016	293.2	0.98
T + NaCl 0.5 M	0.011	324.8	0.99
T + Instant Ocean	0.001	206.7	0.97
N + H <sub>2</sub> O Des.	0.022	84.3	0.97
N + NaCl 0.5 M	1.069	12.7	0.95
N + Instant Ocean	0.252	10.3	0.99

B = Benceno  
T = Tolueno  
N = Naftaleno

**Tabla 7.7** Cálculo de moles por unidad de área a partir de valores experimentales y teóricos, asumido un mecanismo de adsorción tipo Langmuir.

Solución	moles/m <sup>2</sup> (× 10 <sup>-6</sup> ) <sup>1</sup>	moles/m <sup>2</sup> (× 10 <sup>-6</sup> ) <sup>2</sup>
B + H <sub>2</sub> O Des.	5.82	7.79
B + NaCl 0.5 M	8.97	
B + Instant Ocean	4.50	
T + H <sub>2</sub> O Des.	3.08	7.68
T + NaCl 0.5 M	2.51	
T + Instant Ocean	1.76	
N + H <sub>2</sub> O Des.	0.15	4.93
N + NaCl 0.5 M	0.11	
N + Instant Ocean	0.01	

<sup>1</sup> Cálculos a partir de valores experimentales

<sup>2</sup> Cálculos a partir de valores teóricos

El estudio de la adsorción de compuestos orgánicos en fase líquida es más complejo que en fase gas, porque la orientación de las moléculas no es siempre la misma (Moreno-Castilla, 2004). La explicación del proceso de solvatación de moléculas orgánicas en solución acuosa es aún, un tema de investigación. De acuerdo a reportes, la polarizabilidad de las moléculas orgánicas genera espontáneamente interacciones tipo Van der Waals y en menor medida puentes de hidrógeno con el agua (Graziano, 2006).

La adsorción de compuestos orgánicos en carbón activado depende de múltiples factores entre los que destacan: sus propiedades texturales, así como la química superficial. Sin embargo, también depende de las características del adsorbato (peso molecular, tamaño de la molécula, hidrofobicidad) y de la solución (pH, concentración del adsorbato y la presencia de otras especies).

Existen dos tipos de interacción entre las moléculas aromáticas y el carbón activado: electrostáticas y dispersivas (Villacañas et al., 2006). La primera aparece cuando el adsorbato se disocia en condiciones experimentales (p.ej. el fenol), mientras que para la segunda se proponen tres mecanismos:

- 1.- Interacciones  $\pi$ - $\pi$  (deslocalizaciones electrónicas entre el plano basal del carbón y el anillo aromático) (Coughlin y Ezra, 1968).
- 2.- La formación de un puente de hidrógeno por la interacción de uno ó más sustituyentes alquilo con los grupos funcionales del carbón activado y
- 3.- La formación de un complejo donador-aceptor en el que el carbón activado, específicamente los grupos carbonilo participan como donador de  $e^-$  y los anillos aromáticos como aceptores (Mattson et al., 1969).

Los compuestos aromáticos de estudio no modifican su estructura molecular en todo el intervalo de pH, por lo que fuerzas dispersivas pueden ser predominantes en el mecanismo de adsorción. Se ha reportado que las moléculas de benceno, tolueno y naftaleno mantienen un mecanismo tipo  $\pi$  con las láminas grafiticas del CA (Ania et al., 2007; Wibowo et al., 2007). Este mecanismo consiste en el sobrelapamiento de la nube electrónica de los electrones desapareados del anillo aromático y el anillo bencénico de la lámina grafitica, y por otra parte la interacción electrostática entre los electrones  $\pi$  del

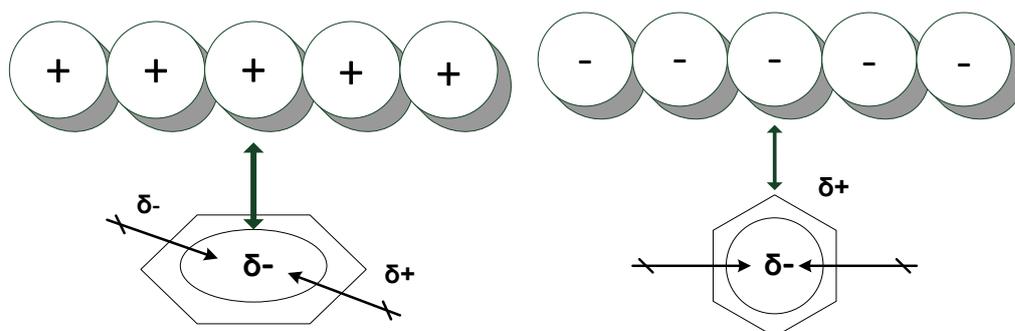
anillo y los átomos positivos de carbono e hidrógeno conectados por un enlace tipo  $\sigma$  (Hunter y Sanders, 1990).

La capacidad de adsorción de compuestos aromáticos por el carbón activado varía dependiendo de la fuerza iónica de las soluciones. En el caso del benceno y el tolueno, un valor intermedio de  $I$  (NaCl 0.5M), promueve la adsorción de los HC debido a la neutralización de las cargas del material, mientras que una alta  $I$  (Instant Ocean  $\approx 0.76$ ) promueve la oclusión de los poros (Arafat et al., 1999), lo cual se ve reflejado en una menor capacidad de adsorción. La presencia de un mayor número de cationes, así como de materia orgánica e inorgánica, afecta la capacidad de adsorción debido a la oclusión de poros por “cúmulos” de agua formados en los diferentes grupos oxigenados presentes en el material.

Adicionalmente. la superficie del carbón activado y el pH de la solución son factores que controlan el proceso de adsorción (Villacañas et al., 2006). Es posible que a valores de pH muy por arriba o por debajo del punto de carga cero de los materiales, se generen interacciones electrostáticas que influyan en la adsorción de los contaminantes, especialmente si tienen carga negativa.

En cuanto a la relación entre capacidad de adsorción y el PCC de los materiales, se observa que cuando el material adsorbente se encuentra cargado negativamente la capacidad de adsorción disminuye en comparación con los adsorbentes cargados positivamente (Tabla 8.8).

Lo anterior podría explicarse por medio de la teoría de la doble capa. Los materiales cargados positivamente promoverán una interacción con los electrones conjugados de los anillos aromáticos, los cuales mantienen una alta densidad negativa al centro de la molécula y tendrán la capacidad de superar la capa difusa del material. Por el contrario, materiales cargados negativamente ejercerán una repulsión electrostática entre el CA y las moléculas aromáticas que se aproxima a su superficie (Figura 7.11)



**Figura 7.11** Esquema de la influencia de fuerzas electrostáticas sobre el anillo aromático del benceno.

Como se ha descrito anteriormente, las moléculas aromáticas concentran su densidad electrónica al centro de la molécula, lo que les confiere un momento dipolar negativo (Wade, 1993). No obstante las moléculas de carbono en los anillos contienen una carga positiva, su valor es menor comparado con la densidad negativa de los electrones conjugados, por lo tanto, si la superficie está cargada negativamente, la capacidad de adsorción de los HC se verá afectada y lo contrario ocurrirá cuando el material tiene una carga positiva.

**Tabla 7.8** Carga superficial de los materiales de acuerdo al PCC registrado

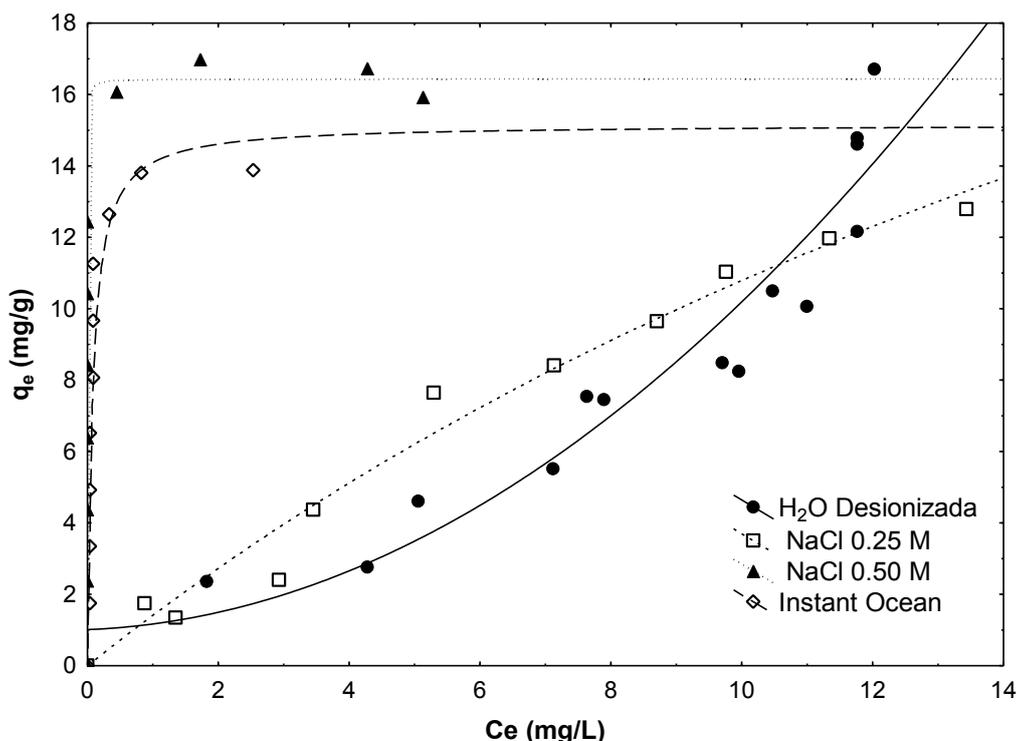
Contaminante	Solución	Carga superficial	$q_{max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]
<b>Benceno</b>	H <sub>2</sub> O Desionizada	+	440.5
	NaCl 0.5M	+	887.0
	Instant Ocean	-	355.1
<b>Tolueno</b>	H <sub>2</sub> O Desionizada	+	293.2
	NaCl 0.5M	+	324.8
	Instant Ocean	-	206.7
<b>Naftaleno</b>	H <sub>2</sub> O Desionizada	+	84.3
	NaCl 0.5M	-	12.7
	Instant Ocean	-	10.3

Una manera adicional de comprobar si interacciones electrostáticas influyen en el proceso de adsorción sería realizar las isothermas a un pH de trabajo cercano al PCC del material, en concordancia con la definición de punto de carga cero, si existe un balance de cargas positivas y negativas, la capacidad de adsorción debería aumentar. Al respecto, (Wibowo et al., 2007), señalan que la adsorción de benceno y tolueno en CA a diferentes pH's de trabajo, no se vio afectada en este sentido, de hecho, incluso con materiales con un PCC de 3.2 y un pH de trabajo de 11, se registró capacidades de adsorción mayores para benceno y tolueno, comparado con evaluaciones a pH 3 y 6 respectivamente, sin embargo hay que tomar en consideración que las concentraciones iniciales son menores a las estudiadas en este trabajo, así como la relación masa / volumen empleada, la cual es 10 veces mayor, por lo que el CA pudo superar las limitaciones de no encontrarse cercano a su PCC. Posiblemente el adsorbente, a pesar de tener carga negativa promovió la mayor presencia de fuerzas dispersivas tipo  $\pi$ - $\pi$  en forma de (Y) y (T) con el adsorbato.

### 7.4.2 Baja concentración de hidrocarburos

Las isothermas de adsorción de benceno, tolueno y naftaleno a bajas concentraciones se determinaron en presencia de diferentes concentraciones de sales. Los resultados que se muestran en las Figuras 7.12, 7.13 y 7.14 indican que la fuerza iónica produce efectos en la adsorción de las moléculas orgánicas en estudio.

Con respecto al benceno (Figura 7.12), la isoterma en agua desionizada tiene una forma diferente a los modelos de Freundlich y Langmuir. Esta tendencia se clasifica como una isoterma tipo 3 ó tipo S, asociada a materiales microporosos. El proceso de adsorción está caracterizado por la baja afinidad entre el adsorbato y el adsorbente a concentraciones bajas, a medida que avanza la adsorción, un número mayor de moléculas adsorbidas incrementa las interacciones con el mismo adsorbato siendo mayores inclusive que las interacciones entre el adsorbato y la superficie (Kiselev, 1968).



**Figura 7.12** Gráfica comparativa de adsorción de benceno a diferente fuerza iónica y 25 °C

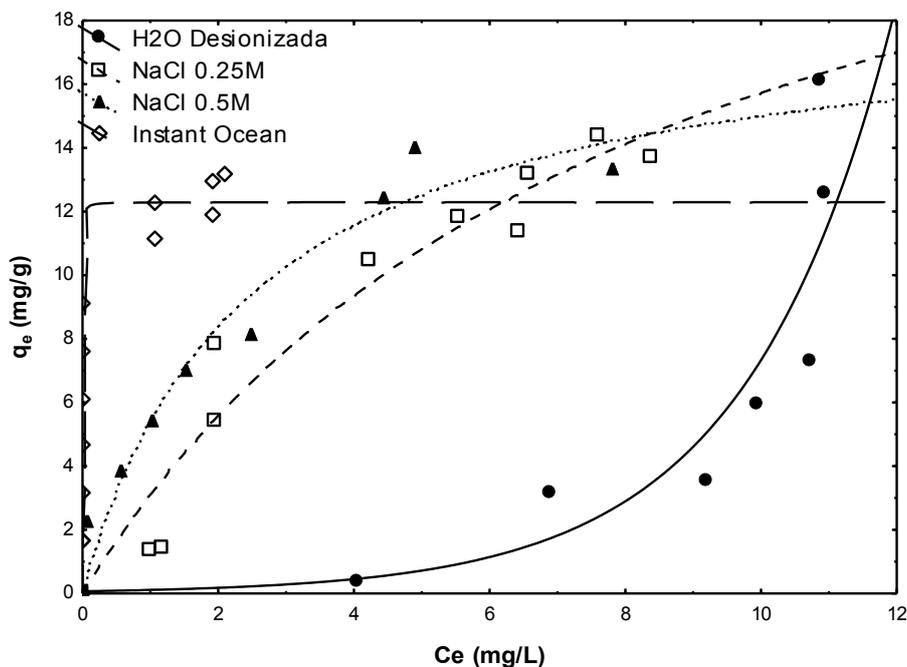
Para considerar el efecto a bajas concentraciones, se seleccionó la concentración en equilibrio ( $C_e$ ) de 4 mg/L como referencia de comparación entre HC. El incremento de la fuerza iónica ( $I$ ) a 0.25M, registró un ligero aumento en la capacidad de adsorción con respecto al agua desionizada, conforme aumenta la  $I$  en las soluciones, la capacidad de adsorción se incrementa ligeramente. Para explicar lo anterior se considera que a bajas concentraciones, el proceso de adsorción se lleva cabo solamente en los sitios más accesibles del carbón; la oclusión por moléculas de agua da como resultado una disminución parcial, pero al aumentar la concentración inicial, las moléculas se adsorben más a los sitios menos disponibles, registrando incrementos en la capacidad de adsorción. Esto coincide con lo reportado por (Arafat et al., 1999) quienes estudiaron la adsorción de benceno en la fase líquida en un carbón activado granular, registrando un decremento en la adsorción de benceno por el aumento de la concentración de KCl de 0 a 0.1M, a un pH de trabajo de 11.6 (>PCC). La carga negativa del material influyó negativamente debido a interacciones electrostáticas entre grupos superficiales carboxílicos y carbonilo con moléculas de agua, dando lugar a la oclusión de

poros. Sin embargo al aumentar la concentración de KCl, la capacidad de adsorción también aumentó por la disminución de la carga negativa del material producto de los iones  $K^+$  y  $Cl^-$ .

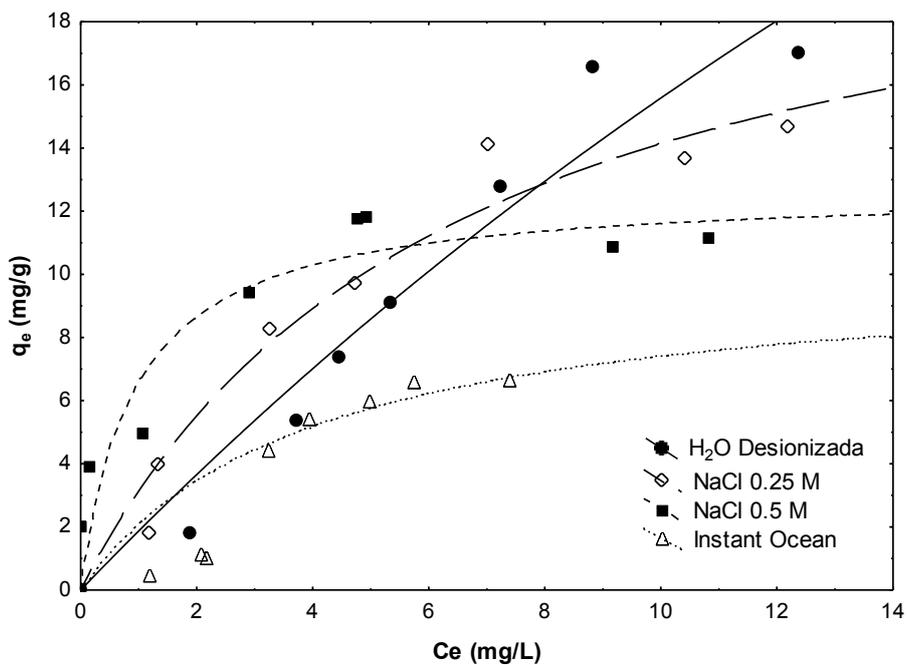
En relación al tolueno a una  $C_e$  de 4mg/L, se observa una baja interacción en solución de agua desionizada (Figura 7.13), y al igual que el benceno, la capacidad de adsorción se incrementa al aumentar la  $I$  de la solución. Sin embargo un incremento aún mayor de la  $I$  (0.5M y ~0.76M) registra capacidades de adsorción similares, lo cual se puede atribuir a que todos los sitios de adsorción en el material son ocupados a bajas concentraciones, formando una monocapa que impide el paso de más moléculas al incrementar la  $I$  (Arafat et al., 1999).

Las moléculas de naftaleno sólo pueden estudiarse a concentraciones bajas en solución acuosa debido a su baja solubilidad. A una  $C_e=4\text{mg/L}$ , en las isotermas de adsorción (Figura 7.14) se registró un aumento en la capacidad de adsorción conforme incrementó la  $I$ , sin embargo en agua marina se registró una disminución. Esto se puede atribuir al área de la molécula ( $33.88 \text{ \AA}^2$ ), y a la competencia de otros iones y materia orgánica, presentes en el agua, por los sitios activos.

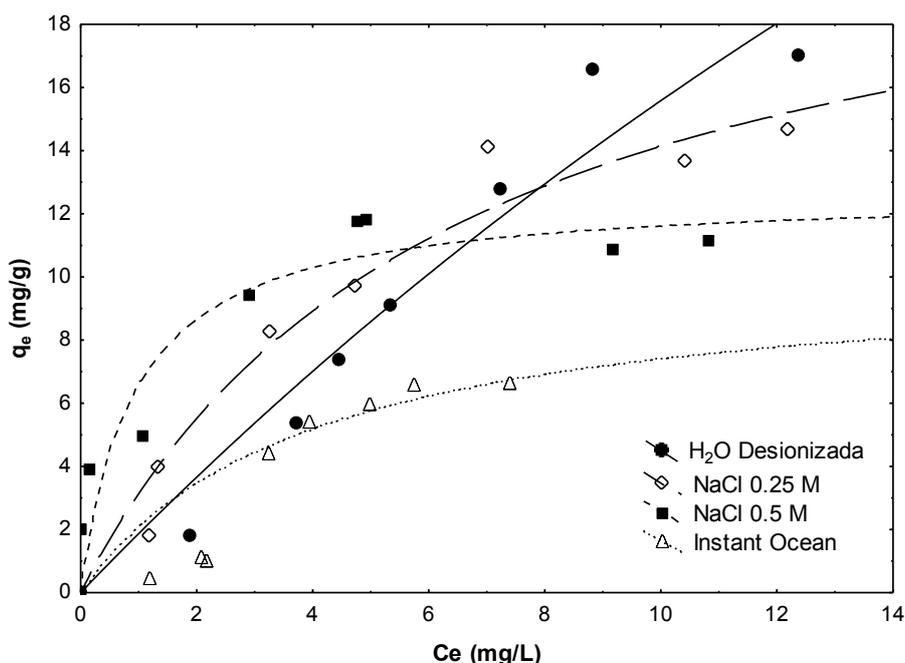
Para los tres HC, los valores de remoción son similares entre sí. Por ejemplo, La Figura 7.15 sugiere que a una concentración de referencia de 5mg/L, la capacidad de adsorción en solución con NaCl 0.5M se ordena de la siguiente manera: benceno > tolueno > naftaleno. Sin embargo, es importante determinar la selectividad cuando estas tres moléculas se encuentran en una mezcla equimolar (reportado en la sección 7.4.4)



**Figura 7.13** Gráfica comparativa de adsorción de tolueno a diferente fuerza iónica y 25°C,  $C_0 = 31.5, 27.12, 23.4$  y  $17.2$  mg/L para las soluciones de H<sub>2</sub>O desionizada, NaCl 0.25M, NaCl 0.5M e Instant Ocean® respectivamente.



**Figura 7.14** Gráfica comparativa de adsorción de naftaleno a diferente fuerza iónica y 25°C.  $C_0 = 31.5, 27.12, 23.4$  y  $17.2$  mg/L para las soluciones de H<sub>2</sub>O desionizada, NaCl 0.25M, NaCl 0.5M e Instant Ocean® respectivamente.



**Figura 7.15** Gráfica comparativa de adsorción de benceno, tolueno y naftaleno a bajas concentraciones en solución NaCl 0.5M  $C_0= 23.4$  mg/L.

### 7.4.3. Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción y desorción de aromáticos

Los cuerpos de agua registran una considerable variación de su temperatura que puede ser desde los 32°C hasta los -2°C en el caso de cuerpos marinos (Millero, 2005). Por ello, es importante evaluar esta variable en los procesos de adsorción.

Se determinaron puntos de adsorción y desorción de los tres HC en los medios de estudio, empleando los materiales modificados a 25 y 4°C, los resultados se encuentran representados en las Figuras 7.16–7.18.

Los puntos de adsorción del benceno, tolueno y naftaleno señalan que la capacidad de adsorción de los materiales incrementa en el siguiente orden: F-400Tox>F-400>F-400Cox, mientras que con respecto a las capacidades de desorción, los valores se invierten: F-400Tox< F-400≤F-400Cox.

La disminución de los grupos ácidos totales (Tabla 7.5) incrementa la capacidad de adsorción de los materiales dando evidencia de que las interacciones dispersivas aumentan con la basicidad de los materiales. La remoción de grupos oxigenados en el tratamiento térmico favorece las interacciones específicas entre los orbitales  $\pi$  de los planos basales y los anillos aromáticos, por otro lado la incorporación de grupos oxigenados en el tratamiento oxidativo disminuye la cantidad de orbitales tipo  $\pi$ , e incrementa el bloqueo de poros por moléculas de agua (Ania et al., 2007; Franz et al., 2000; Li et al., 2009; Villacañas et al., 2006; Wibowo et al., 2007).

Con relación a la temperatura, la capacidad de adsorción y desorción de los HC disminuye hasta 3 veces cuando la temperatura desciende de 25 a 4°C. El gradiente de transferencia de masa es menor a 4°C y las moléculas tienen una menor acumulación en la superficie, por otro lado esta misma razón explica la baja desorción de los materiales. En aquellos sistemas donde los valores de desorción son mayores a los de adsorción, es probable que los 3mL empleados para enjuagar el material no hayan removido eficientemente el excedente de solución en los macroporos.

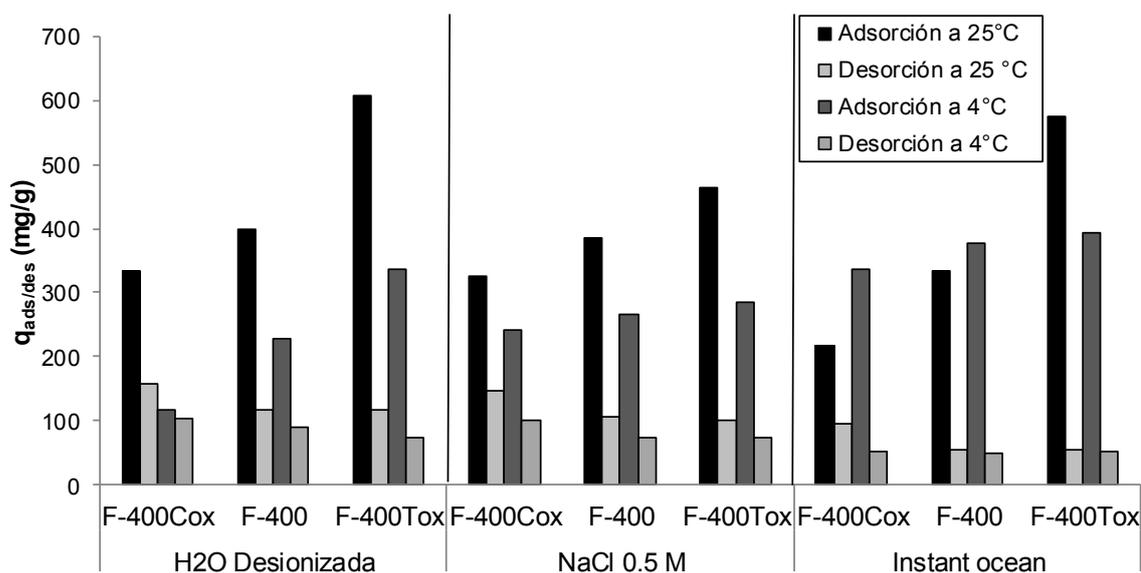
Haciendo una comparación entre las moléculas de estudio, las capacidades de adsorción y desorción tienen relación directa con la solubilidad de las moléculas. Es importante destacar la baja desorción de la molécula de naftaleno en las tres soluciones: es posible que su alta reactividad y área molecular incrementen las interacciones  $\pi$  con el adsorbente comparadas con las del benceno y el tolueno (Wade, 1993).

Por otro lado, la fuerza iónica de las soluciones influye en la capacidad de adsorción de los materiales con respecto al benceno y el tolueno. A fuerzas iónicas bajas e intermedias la capacidad de adsorción es similar, en solución marina las capacidades descienden aunque en el caso del tolueno y el naftaleno las diferencias son muy cercanas. A pesar de ello, los materiales básicos mantuvieron las capacidades de remoción más altas.

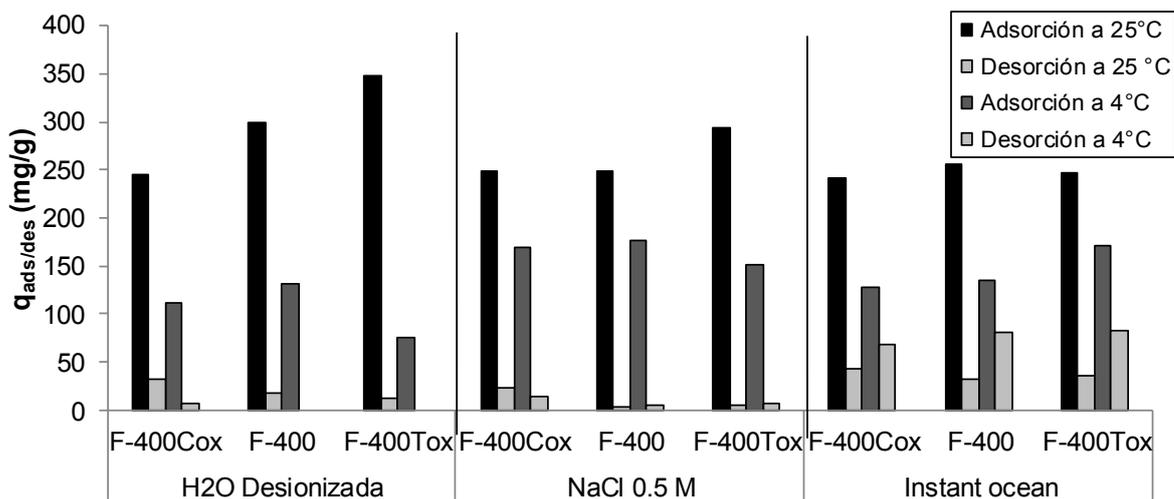
Como conclusión general podemos mencionar que la capacidad de adsorción de los HC en los materiales de estudio disminuye hasta en un 20% a temperaturas de 25° a 4°C en soluciones salinas, y por otro lado la desorción en general es baja conforme decrece la solubilidad del hidrocarburo en

solución, las variaciones entre sistemas dependen del adsorbato y de la concentración de iones en el medio.

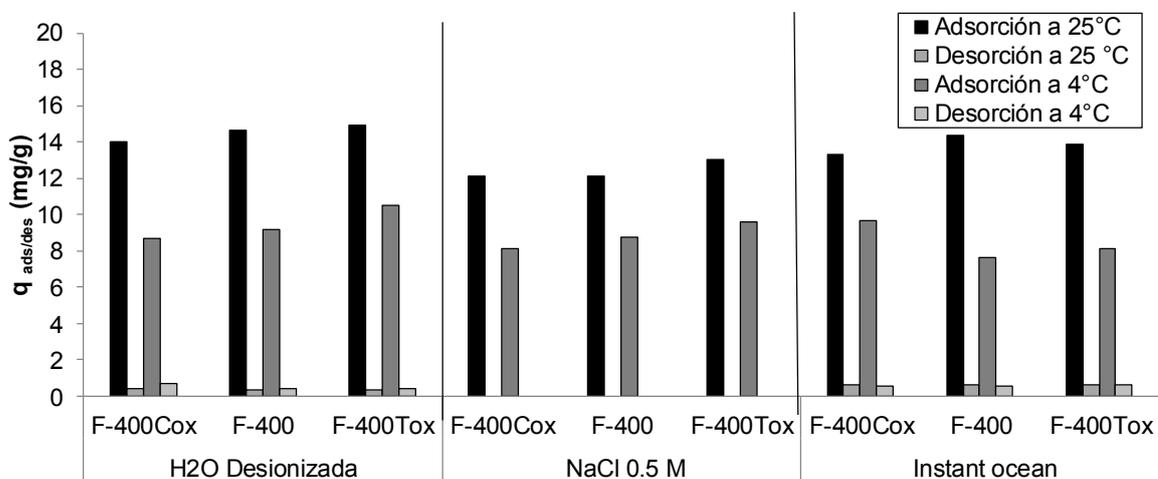
La isoterma de adsorción representa el equilibrio termodinámico entre el soluto adsorbido y el soluto en solución. La temperatura afecta el equilibrio porque las interacciones entre la superficie y las moléculas en solución dependen de la temperatura (Stoeckli et al., 2001). Dado que la reacción de adsorción de los hidrocarburos de estudio es espontánea, es decir, la entalpía de reacción es menor a cero ( $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$ ), de acuerdo al principio de Le Chatelier, al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia los reactivos disminuyendo su concentración. A nivel molecular, se interpreta que a medida que aumenta la temperatura, se incrementa la movilidad de las moléculas adsorbidas, con lo que aumenta su probabilidad de que sean adsorbidas, pero también desorbidas (Atkins, 1999).



**Figura 7.16** Capacidad de adsorción (■,■) y desorción (□,□) de benceno en los medios de estudio,  $C_{o(H_2O \text{ Desionizada})} = 1785 \text{ mg/L}$ ,  $C_{o(NaCl \text{ 0.5M}, 25^\circ\text{C})} = 1474 \text{ mg/L}$ ,  $C_{o(NaCl \text{ 0.5M}, 4^\circ\text{C})} = 1432 \text{ mg/L}$ ,  $C_{o(\text{Instant Ocean}, 25^\circ\text{C})} = 1351 \text{ mg/L}$ ,  $C_{o(\text{Instant Ocean}, 4^\circ\text{C})} = 1467 \text{ mg/L}$ , a 25 y 4 °C.



**Figura 7.17** Capacidad de adsorción (■,■) y desorción (□,□) de tolueno en los medios de estudio,  $C_{o(H_2O \text{ Desionizada})} = 532 \text{ mg/L}$ ,  $C_{o(NaCl \text{ 0.5M})} = 433 \text{ mg/L}$ ,  $C_{o(Instant \text{ Ocean, } 25^\circ\text{C})} = 417.6 \text{ mg/L}$ ,  $C_{o(Instant \text{ Ocean, } 4^\circ\text{C})} = 394 \text{ mg/L}$ , a 25 y 4 °C.

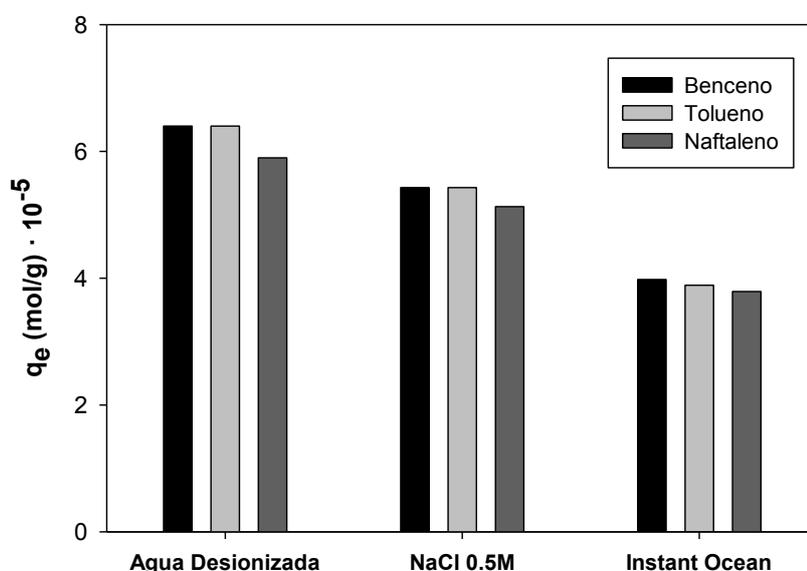


**Figura 7.18** Capacidad de adsorción (■,■) y desorción (□,□) de naftaleno en los medios estudio,  $C_{o(H_2O \text{ Desionizada})} = 22.6 \text{ mg/L}$ ,  $C_{o(NaCl \text{ 0.5M})} = 15.6 \text{ mg/L}$ ,  $C_{o(Instant \text{ Ocean, } 25^\circ\text{C})} = 19.1 \text{ mg/L}$ ,  $C_{o(Instant \text{ Ocean, } 4^\circ\text{C})} = 18.22 \text{ mg/L}$ , a 25 y 4 °C.

### 7.4.5 Selectividad de los hidrocarburos

Las isotermas equimolares tienen el fin de evaluar la selectividad del carbón activado por alguno de los aromáticos en estudio. Para ello se determinó la concentración que correspondió al mismo número de moles para cada HC. Las gráficas de las isotermas de adsorción se presentan en las Figuras D.1 a D.3 del Apéndice D.

Para ejemplificar los valores obtenidos en las isotermas equimolares, la Figura 7.18 muestra la adsorción de los contaminantes a una misma concentración en mol/L. Los valores de molaridad son bajos debido a que la base de cálculo parte de la baja solubilidad del naftaleno en solución.



**Figura 7.19** Capacidad de adsorción a concentraciones equimolares de los HC en solución de agua desionizada ( $C_0 = 2.15 \times 10^{-4}$  mol/L), NaCl 0.5M ( $C_0 = 1.8 \times 10^{-4}$  mol/L) e Instant Ocean ( $C_0 = 1.33 \times 10^{-4}$  mol/L).

Los resultados indican que contrario a la literatura en relación a la regla de Traube (Holmes y Kelvey, 1927) en la que los compuestos orgánicos más hidrofóbicos, es decir los de mayor peso molecular, tenderán a adsorberse en mayor medida en superficies no polares (carbón activado). Sin embargo, de acuerdo a los resultados experimentales, la adsorción de hidrocarburos aromáticos no electrolíticos en un solvente polar (agua), es directamente proporcional a su solubilidad, es decir, que la afinidad aumenta de la siguiente

manera: benceno>tolueno>naftaleno. Un reciente reporte empleó cromatografía de gases para dilucidar la adsorción de mezclas binarias de tolueno y naftaleno, los resultados sugieren que la capacidad de adsorción del tolueno es mayor, incluso a relaciones de 1:1.4 de tolueno y naftaleno respectivamente (Iovino et al., 2013).

### **7.5 Cinéticas de adsorción**

Se realizó las cinéticas de adsorción con el fin evaluar la velocidad de adsorción, así como el tiempo necesario para alcanzar el tiempo de equilibrio en cada una de las soluciones. Las Figuras 7.20 a 7.22 resume los resultados obtenidos, los cuales se presentan como la razón entre la concentración a un tiempo  $t$  ( $C_t$ ), y la concentración inicial ( $C_0$ ).

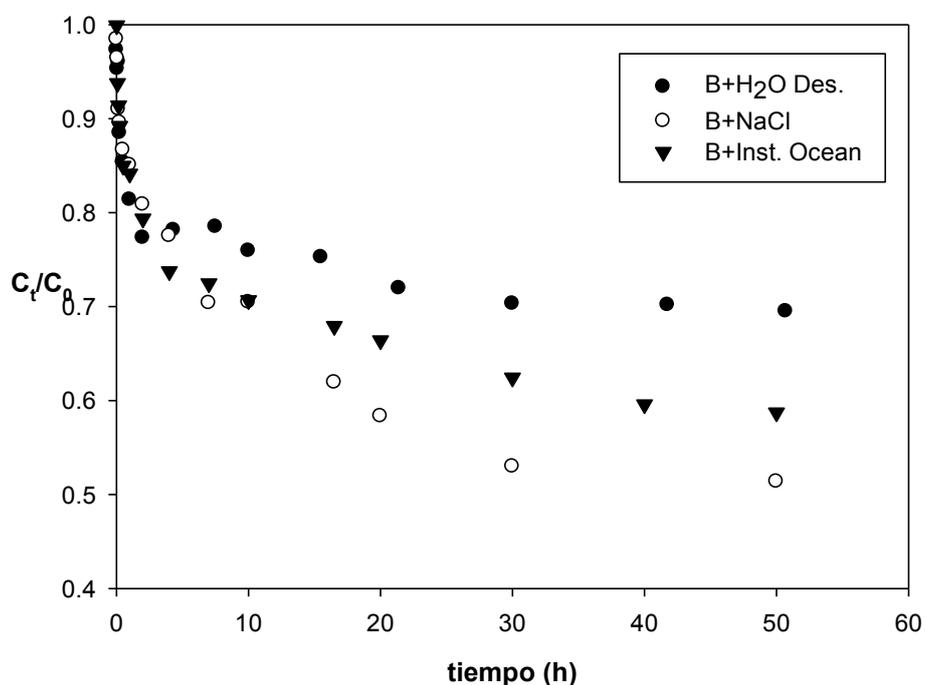
Con respecto a las cinéticas de benceno, la solución con agua desionizada registró los valores más altos con una tasa de 308 mg/h en la primera hora, correspondiente a un porcentaje de remoción del 16%. En relación al tolueno, la solución con Instant Ocean® registró la mayor tasa con 80 mg/h en la primer hora, (19% de remoción). Para el caso del naftaleno, también se observó la mejor tasa de remoción en agua desionizada a la primera hora con 3.2mg/h y un porcentaje de remoción de 10%.

En términos generales las mayores velocidades de remoción se observan durante la primera hora de adsorción, representando del 10 al 19% del total de la capacidad de adsorción. Por otro lado, las velocidades de remoción se reducen ~50% cuando el sistema alcanza las 10h. El tiempo requerido para que el benceno y el naftaleno alcancen el equilibrio es en promedio de 30h, mientras que para el de tolueno es de aproximadamente 40h.

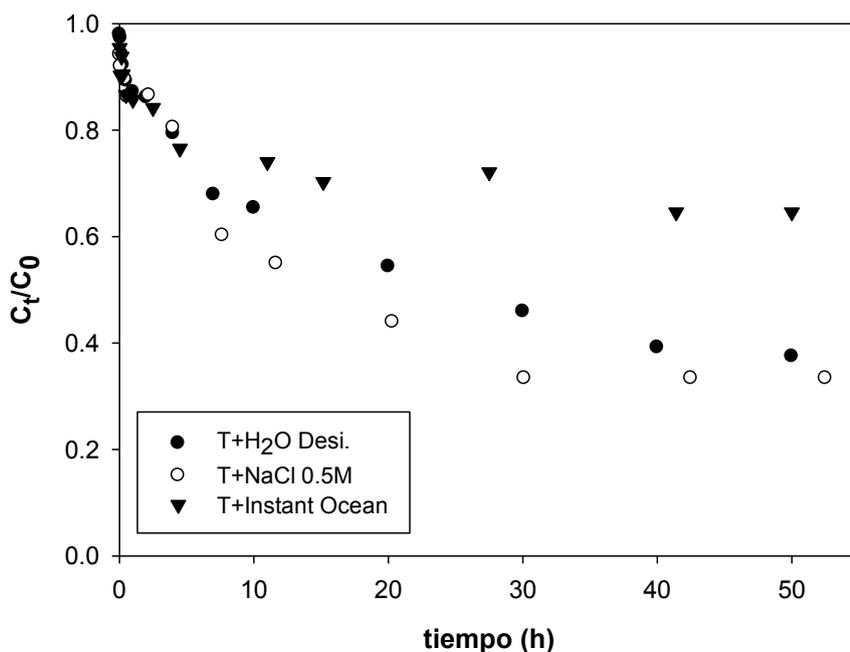
Si realizamos la comparación con respecto de las soluciones, en el caso de agua desionizada (Fig. 7.23), la cinética de benceno es la más rápida comparada con la de tolueno y naftaleno, estos datos están relacionados con los resultados de selectividad reportados anteriormente. Para las soluciones de NaCl 0.5M e Instant Ocean®, los resultados son similares.

Además, las diferencias en la velocidad de adsorción entre sistemas con diferente concentración de sales se puede deber a la presencia de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , que influyen en la difusión de las moléculas a los poros del material. Esta participación de los iones se incrementa el caso de la solución con Instant Ocean®, en donde adicionalmente materia orgánica podría obstruir directamente sitios activos, dando como resultado una cinética más lenta.

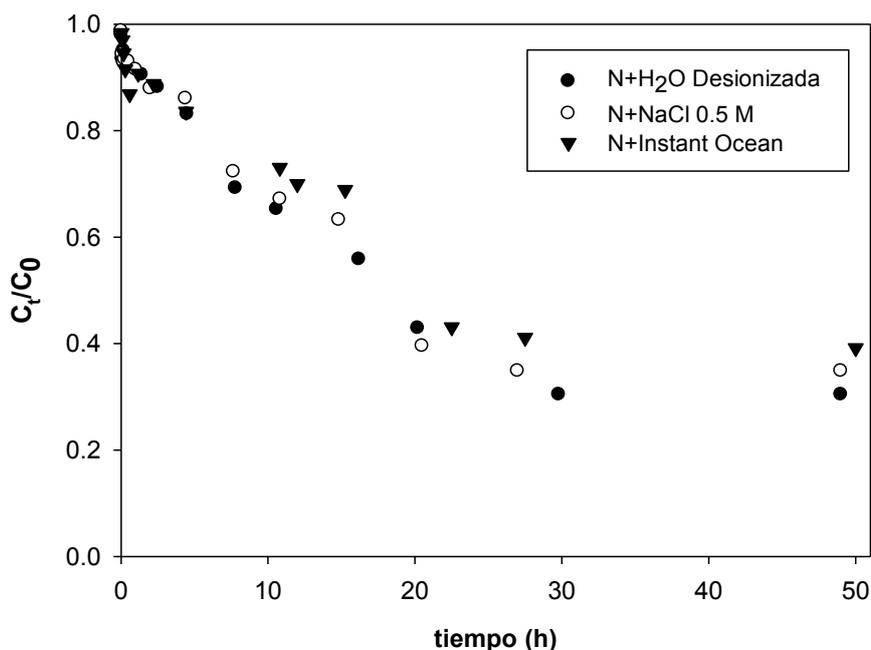
Por otro lado, es importante considerar que los materiales adsorbentes utilizados en este estudio tienen un 80% de microporos, lo cual influye la cinética de adsorción debido a problemas difusionales del adsorbato. Si bien los tres hidrocarburos podrían acceder a los microporos, es probable que la obstrucción por “cúmulos” de agua afecte la orientación de las moléculas para alcanzar los sitios activos, dando como resultado una difusión restrictiva.



**Figura 7.20** Cinética de adsorción de benceno en H<sub>2</sub>O Desionizada ( $C_0= 1582$  mg/L), NaCl 0.5M ( $C_0= 1428$  mg/L). e Instant Ocean ( $C_0= 1486$  mg/L). a 25°C, y 120-130 rev/min.



**Figura 7.21** Cinética de adsorción de tolueno en H<sub>2</sub>O Desionizada (C<sub>0</sub>= 379 mg/L), NaCl 0.5M (C<sub>0</sub>= 407 mg/L). e Instant Ocean (C<sub>0</sub>= 410 mg/L). a 25°C, y 120-130 rev/min.



**Figura 7.22** Cinética de adsorción de tolueno en H<sub>2</sub>O Desionizada (C<sub>0</sub>= 33.8 mg/L), NaCl 0.5M (C<sub>0</sub>= 18.3 mg/L). e Instant Ocean (C<sub>0</sub>= 16 mg/L). a 25°C, y 120-130 rev/min.

## **8. Carbón activado como adsorbente de compuestos orgánicos con diferentes concentraciones de sales.**

Los resultados de este estudio señalan que la remoción de los compuestos orgánicos solubles: benceno, tolueno y naftaleno en carbón activado F-400 es factible debido a que las capacidades de remoción de los contaminantes modelo son competitivas a las reportadas en la literatura (Tabla 8.1) Por otro lado su velocidad de adsorción es rápida durante los primeros intervalos de tiempo, los valores de desorción no son considerables, y tienen una afinidad por los tres aromáticos de estudio. Desde un punto de vista práctico, para aumentar la capacidad de adsorción es deseable que el material tenga un tratamiento térmico.

Operativamente, la aplicación de carbón activado granular es sencilla, y su velocidad terminal teórica es positiva (Apéndice E), es decir, aún a diferentes regímenes de flujo sedimentaría al lecho acuático sin ser transportado por corrientes internas. Por último, su constitución a base de carbono no conllevaría a un alto riesgo al ecosistema como los materiales dispersantes y permitiría la degradación de los contaminantes por parte de los microorganismos disminuyendo su efecto tóxico al ecosistema

**Tabla 8.1.-** Resumen comparativo de los estudios de adsorción de compuestos aromáticos solubles

Adsorbente	Adsorbato	C <sub>o</sub> <sup>1</sup> , T (°C) <sup>2</sup>	Capacidad máxima	Ajuste de Isoterma	Referencia
Organosilica mesoporosa modificada	Naftaleno	10mg/L, 28°C	8 mg/g	Temkin	(Vidal et al., 2011)
Carbón activado s/c tratamiento térmico	Naftaleno	30 mg/L, 25°C	10mg/g 16 mg/g	Tipo S	(Ania et al., 2007)
Hongos blancos de putrefacción	Naftaleno	0.2-25mg/L, -	0.6 mg/kg	Freundlich	(Chen et al. 2010)
Enzima lacasa en silica	Naftaleno	2 mM, -	39%	-	(Bautista, et al, 2010)
CA derivado de coque	Naftaleno	250-6500 ng/L, -	3.2 mg/g	-	(Yuan, et al. 2010)
Lodos activados	Tolueno	10 mg/L, -	12-54 mg/g	-	(Rio, et al., 2005)
Carbón activado comercial	Benceno Tolueno	-, 30°C	B:120,150,200 T:140,150, 190 mg/L	Langmuir	(Wibowo et al., 2007)
Bentonita modificada	Benceno	-, -	12500 mg/kg	Langmuir	Hunt et al, 2003)
Carbón activado	B+KCl 0.5 M T+KCl 0.5M	-, 25°C	480 mg/g 120 mg/g	Freundlich	(Arafat et al., 1999)
<b>Carbón activado F-400</b>	Benceno	1800, 25°C	377 mg/g	Langmuir	<b>Este estudio</b>
	Tolueno	515	241 mg/g		
	Naftaleno	31.5	17 mg/g		
	B+NaCl 0.5M	1438	596 mg/g		
	T+NaCl 0.5M	404	197 mg/g		
	N+NaCl 0.5M	23	11 mg/g		

<sup>1</sup>. C<sub>o</sub>, Concentración inicial, <sup>2</sup>. T (°C), Temperatura en grados Celsius

## 9. Conclusiones

A medida que aumenta la fuerza iónica en solución, la carga de los materiales F-400, F-400Tox y F400Cox se vuelve menos positiva debido a los cationes de las sales adicionadas. Un valor intermedio ( $\approx 0.5M$ ) de fuerza iónica promueve la adsorción de los hidrocarburos debido a la neutralización de las cargas negativas del material adsorbente, mientras que una alta fuerza iónica promueve la oclusión de los poros del material.

La basicidad de los carbones activados en estudio tiene una relación directa con su capacidad de adsorción de los hidrocarburos benceno, tolueno y naftaleno.

El incremento de la capacidad de adsorción de los hidrocarburos a temperaturas de 25 y 4°C es: F-400Cox < F-400 < F400-Tox, mientras que los valores de desorción siguen un orden inverso. La temperatura influye en la termodinámica del proceso, siendo los procesos de adsorción y desorción mayores a 25°C con respecto a los de 4°C.

A bajas concentraciones, la adsorción de hidrocarburos es proporcional al incremento de la fuerza iónica en el caso del benceno y del tolueno, sin embargo, para el naftaleno la relación es inversa. La selectividad del carbón activado F-400 es: naftaleno < tolueno < benceno, independientemente de la fuerza iónica de trabajo.

La mayor tasa de remoción de los hidrocarburos ocurre en la primera hora del proceso de adsorción, y se requieren  $\approx 40h$  para alcanzar el equilibrio. Además, la velocidad de adsorción se incrementa de acuerdo con la solubilidad de las moléculas orgánicas.

Los resultados de este estudio sugieren la factibilidad del uso de carbón activado como adsorbente de compuestos aromáticos solubles en medios con diferente grado de salinidad.

## 10. Referencias

- AMS. (2013). Ocean Motion and surface currents. Recuperado a partir de <http://oceanmotion.org/html/background/wind-driven-surface.htm>
- Ania, C. O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J. B., Rubiera, F., & Pis, J. J. (2007). Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 253, 5741-5746.
- Arafat, H. A., Franz, M., & Pinto, N. G. (1999). Effect of Salt on the Mechanism of Adsorption of Aromatics on Activated Carbon†. *Langmuir*, 15, 5997-6003.
- Atkins, P. W. (1999). *Química física*. Omega.
- Atlas, R. M., & Hazen, T. C. (2011). Oil Biodegradation and Bioremediation: A Tale of the Two Worst Spills in U.S. History. *Environmental Science & Technology*, 45, 6709-6715.
- Bansal, R. C. (2005). *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: Taylor & Francis.
- Bartelt-Hunt, S. L., Burns, S. E., & Smith, J. A. (2003). Nonionic organic solute sorption onto two organobentonites as a function of organic-carbon content. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 251-258.
- ernabeu, A. ., ey, D., ubio, ., ilas, F., Domínguez, C., ayona, . ., Albaig s, . ( 00 ). Assessment of Cleanup Needs of Oiled Sandy Beaches: Lessons from the Prestige Oil Spill. *Environmental Science & Technology*, 43, 2470-2475.
- BP. (2012). *BP Statistical Review of World Energy* (No. 61) (pp. 1-18).
- Cárdenas-López, C., Camargo, G., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2007). Design of an adsorbent employing activated carbon fiber to remove lead. *Eclética Química*, 32, 61-71.
- Chang, C.-F., Chang, C.-Y., Höll, W., Ulmer, M., Chen, Y.-H., & Groß, H.-J. (2004). Adsorption kinetics of polyethylene glycol from aqueous solution onto activated carbon. *Water Research*, 38, 2559-2570.

- Chen, B., Wang, Y., & Hu, D. (2010). Biosorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by a consortium of white-rot fungi. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 845-851.
- Coca, J., Gutiérrez, G., & Benito, J. (2011). TREATMENT OF OILY WASTEWATER. En J. Coca-Prados & G. Gutiérrez-Cervelló (Eds.), *Water Purification and Management* (pp. 1-55). Springer Netherlands.
- Cooney, D. O. (1999). *Adsorption design for wastewater treatment*. Boca Raton, FL.: Lewis Publishers.
- Coughlin, R. W., & Ezra, F. S. (1968). Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environmental Science & Technology*, 2, 291-297.
- Crittenden, J., & Montgomery Watson Harza. (2005). *Water treatment principles and design*. Hoboken, N.J.: J. Wiley.
- Derylo-Marczewska, A., Swiatkowski, A., Biniak, S., & Walczyk, M. (2008). Effect of properties of chemically modified activated carbon and aromatic adsorbate molecule on adsorption from liquid phase. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 327, 1-8.
- Doble, M., & Kumar, A. (2005). *Biotreatment of Industrial Effluents* (1.<sup>a</sup> ed.). Butterworth-Heinemann.
- EIA. (2012). *International Energy Outlook 2011* (p. 301). U.S. Energy Information Administration.
- Endo, S., Pfennigsdorff, A., & Goss, K.-U. (2012). Salting-Out Effect in Aqueous NaCl Solutions: Trends with Size and Polarity of Solute Molecules. *Environmental Science & Technology*, 46, 1496-1503.
- EPA. (2013). *ECOTOX | MED | US EPA*. Recuperado a partir de [http://cfpub.epa.gov/ecotox/ecotox\\_home.cfm](http://cfpub.epa.gov/ecotox/ecotox_home.cfm)
- Fernando Bautista, L., Morales, G., & Sanz, R. (2010). Immobilization strategies for laccase from *Trametes versicolor* on mesostructured silica materials and the

- application to the degradation of naphthalene. *Bioresource Technology*, 101, 8541-8548.
- Fitzer, E., Kochling, K.-H., Boehm, H. P., & Marsh, H. (1995). Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, 67, 473-506.
- Fleeger, J. W., Carman, K. R., & Nisbet, R. M. (2003). Indirect effects of contaminants in aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment*, 317, 207-233.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.
- Franz, M., Arafat, H. A., & Pinto, N. G. (2000). Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon*, 38, 1807-1819.
- Gadd, G. M. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84, 13–28.
- Graziano, G. (2006). Benzene solubility in water: A reassessment. *Chemical Physics Letters*, 429, 114-118.
- Gupta, V. K., Carrott, P. J. M., Ribeiro Carrott, M. M. L., & Suhas. (2009). Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39, 783-842.
- Headen, T. F., Howard, C. A., Skipper, N. T., Wilkinson, M. A., Bowron, D. T., & Soper, A. K. (2010). Structure of  $\pi$ - $\pi$  Interactions in Aromatic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 5735-5742.
- Holmes, H. N., Kelvey, . . . (1 7). The reversal of Traube's rule of Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry*, 32, 1522-1523.
- Hunter, C. A., & Sanders, J. K. M. (1990). The nature of  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 112, 5525-5534.

- Iovino, P., Canzano, S., Capasso, S., Di Natale, M., Erto, A., & Lama, A. (2013). Single and Competitive Adsorption of Toluene and Naphthalene onto Activated Carbon. *Chemical Engineering Transactions*, 32, 67-72.
- Judson, R. S., Martin, M. T., Reif, D. M., Houck, K. A., Knudsen, T. B., Rotroff, D. M., ... Dix, D. (2010). Analysis of Eight Oil Spill Dispersants Using Rapid, In Vitro Tests for Endocrine and Other Biological Activity. *Environmental Science & Technology*, 44, 5979-5985.
- Kingston, P. F. (2002). Long-term Environmental Impact of Oil Spills. *Spill Science & Technology Bulletin*, 7, 53-61.
- Kiselev, A. (1968). Adsorption properties of hydrophobic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 28, 430-442.
- Lamarque, A. (2008). *Fundamentos teorico-practicos de quimica organica/ Theoretical and practical organic chemistry*. Editorial Brujas.
- Li, B., Lei, Z., & Huang, Z. (2009). Surface-Treated Activated Carbon for Removal of Aromatic Compounds from Water. *Chemical Engineering & Technology*, 32, 763-770.
- Love, A. H., Hanna, M. L., & Reynolds, J. G. (2005). Engineering Surface Functional Groups on Silica Aerogel for Enhanced Cleanup of Organics from Produced Water. *Separation Science and Technology*, 40, 311-320.
- Lowell, S., & Shields, J. E. (1984). Adsorption isotherms. En *Powder Surface Area and Porosity* (pp. 11-13). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Lu, J., Nagase, S., Zhang, X., Wang, D., Ni, Y., Maeda, Y., ... Zhou, Y. (2006). Selective Interaction of Large or Charge-Transfer Aromatic Molecules with Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes: Critical Role of the Molecular Size and Orientation. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 5114-5118.
- Manoli, E., & Samara, C. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18, 417-428.

- Marsh, H., & Reinoso, F. R. (2006). *Activated Carbon*. Elsevier.
- Mastandrea, C., Chichizola, C., Ludueña, B., Sánchez, H., Álvarez, H., & Gutiérrez, A. (2005). Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos. *Acta bioquímica clínica latinoamericana*, 39, 27-36.
- Mattson, J. A., Mark Jr., H. B., Malbin, M. D., Weber Jr., W. J., & Crittenden, J. C. (1969). Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 31, 116-130.
- Mézin, L. C., & Hale, R. C. (2004). Combined effects of humic acids and salinity on solid-phase microextraction of DDT and chlorpyrifos, an estimator of their bioavailability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 576–582.
- Millero, F. J. (2005). *Chemical Oceanography, Third Edition* (3.<sup>a</sup> ed.). CRC Press.
- Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 83-94.
- Nageeb, M. (2013). Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. En M. N. Rashed (Ed.), *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*. InTech. Recuperado a partir de <http://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-monitoring-risk-and-treatment/adsorption-technique-for-the-removal-of-organic-pollutants-from-water-and-wastewater>
- Neff, J. M. (2002a). Chapter 14 - Monocyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ocean. En *Bioaccumulation in Marine Organisms* (pp. 225-240). Oxford: Elsevier.
- Neff, J. M. (2002b). *Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water*. Pergamon.
- Ni, N., El-Sayed, M. M., Sanghvi, T., & Yalkowsky, S. H. (2000). Estimation of the effect of NaCl on the solubility of organic compounds in aqueous solutions. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 89, 1620–1625.
- NOA. (2010). *Characteristics of Respond strategies: A Guide for Planning in Marine Environments*. Seattle, Washington: EPA, USA. Recuperado a partir de

- [http://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/Characteristics\\_Response\\_Strategies.pdf](http://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/Characteristics_Response_Strategies.pdf)
- NRC. (2005). *Oil Spill Dispersants: Efficacy and Effects* (1.<sup>a</sup> ed.). National Academies Press.
- ONU. (2012). United Nations Convention on the Law of the Sea. United Nations. Recuperado a partir de [http://www.un.org/Depts/los/convention\\_agreements/convention\\_agreements.htm](http://www.un.org/Depts/los/convention_agreements/convention_agreements.htm)
- Prieto Díaz, V. I., & Martínez de Villa Pérez, A. (1999). La contaminación de las aguas por hidrocarburos: un enfoque para abordar su estudio. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*, 37, 13-20.
- Radovic, L. R. (2001). *Chemistry and physics of carbon: a series of advances. volume 27*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- eddy, C. ., Arey, . S., Seewald, . S., Sylva, S. P., Lemkau, K. L., Nelson, . K., ... Camilli, R. (2011). Composition and fate of gas and oil released to the water column during the Deepwater Horizon oil spill. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. doi:10.1073/pnas.1101242108
- Riazi, M. R., & Roomi, Y. A. (2008). A Model to Predict Rate of Dissolution of Toxic Compounds into Seawater from an Oil Spill. *International Journal of Toxicology*, 27, 379-386.
- Rico-Martínez, R., Snell, T. W., & Shearer, T. L. (2013). Synergistic toxicity of Macondo crude oil and dispersant Corexit 9500A® to the *Brachionus plicatilis* species complex (Rotifera). *Environmental Pollution*, 173, 5-10.
- Rio, S., Faur-Brasquet, C., Coq, L. L., Courcoux, P., & Cloirec, P. L. (2005). Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation—application to air and water treatments. *Chemosphere*, 58, 423-437.

- Ryerson, T. B., Camilli, R., Kessler, J. D., Kujawinski, E. B., Reddy, C. M., Valentine, D. L., ... Warneke, C. (2011). Chemical data quantify Deepwater Horizon hydrocarbon flow rate and environmental distribution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. doi:10.1073/pnas.1110564109
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., & Imboden, D. M. (2002). *Environmental Organic Chemistry* (2.<sup>a</sup> ed.). New Jersey: Wiley-Interscience.
- Shen, W., Li, Z., & Liu, Y. (2008). Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1, 27-40.
- Stoeckli, F., López-Ramón, M. V., & Moreno-Castilla, C. (2001). Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions, by Activated Carbons, Described by the Dubinin–Astakhov Equation. *Langmuir*, 17, 3301-3306.
- US EPA, OSWER. (s. f.). Glossary of Technical Terms | Cleaning Up UST System Releases. Overviews & Factsheets. Recuperado 14 de agosto de 2013, a partir de <http://www.epa.gov/oust/cat/tumgloss.htm#o>
- US EPA, OW. (s. f.). Priority Pollutants. Recuperado 9 de abril de 2013, a partir de <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>
- Vidal, C. B., Barros, A. L., Moura, C. P., de Lima, A. C. A., Dias, F. S., Vasconcellos, L. C. G., ... Nascimento, R. F. (2011). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357, 466-473.
- Villacañas, F., Pereira, M. F. R., Órfão, J. J. M., & Figueiredo, J. L. (2006). Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 128-136.
- Wade, L. G. (1993). *Química orgánica* (2<sup>o</sup> ed.). Pearson Education.
- Walker, P. L. (Ed). (s. f.). *Chemistry and Physics of Carbon Volume 2*. Edward Arnold.
- Walters, R. W., & Luthy, R. G. (1984). Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon. *Environmental Science & Technology*, 18, 395-403.

- Wibowo, N., Setyadhi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., & Ismadji, S. (2007). Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 237-242.
- Xie, W.-H., Shiu, W.-Y., & Mackay, D. (1997). A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater. *Marine Environmental Research*, 44, 429-444.
- Yang, R. T. (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications* (1.<sup>a</sup> ed.). New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Yin, C. Y., Aroua, M. K., & Daud, W. M. A. W. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 52, 403-415.
- Yuan, M., Tong, S., Zhao, S., & Jia, C. Q. (2010). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 1115-1120.

## 11. Perspectivas

La adsorción de compuestos aromáticos solubles en aguas salinas es un tema relevante de investigación con diversas oportunidades de desarrollo.

Sería importante evaluar la eficacia del proceso de remoción en una muestra de agua salina real, para evaluar la influencia de variables como la presencia de materia orgánica e inorgánica, metales, etc.

La forma en que se aplicaría el adsorbente, sería aplicarlo de forma granular adicionándolo directamente en la columna en agua, o también podría ser la elaboración de un lecho empacado con la ventaja de regenerar el material.

La evaluación toxicológica por la ingestión de una partícula con el adsorbato podría brindar mayor soporte a su aplicación en cuerpos de agua

La adsorción de hidrocarburos solubles con biosorbentes, puede representar una herramienta competitiva debido a sus características fisicoquímicas. La biodegradación del adsorbente no contribuiría a la contaminación del ecosistema acuático, disminuyendo su efecto tóxico en el ecosistema.

## 12. Presentaciones del trabajo

### Resumen en extenso

- IWA-México 2013- Young Waters Professionals

*Participación en modalidad de cartel*

“ ateriales a base de carbono como adsorbentes de compuestos aromáticos en agua con diferentes concentraciones de sales”

### Presentación de cartel

- 4° Simposio de Avance de Tesis del Posgrado en Ciencias Ambientales

*Participación en modalidad de cartel*

“ ateriales a base de carbono como adsorbentes de compuestos aromáticos en agua con diferentes concentraciones de sales”

- IWA-México 2013- Young Waters Professionals

*Participación en modalidad de cartel*

“ ateriales a base de carbono como adsorbentes de compuestos aromáticos en agua con diferentes concentraciones de sales”

## Anexo A

### Constante de Setschenow

En el año de 1889, Setschenow derivó una ecuación empírica para describir la disminución de la solubilidad de hidrocarburos debido al fenómeno de “salting out effect”. A continuación se describe la metodología para la determinación de las solubilidades en la solución NaCl 0,5 M (Xie, Shiu, y Mackay, 1997).

Partiendo de la fórmula:

$$\log\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right) = \log\left(\frac{S_0}{S}\right) = -k_s C_s$$

donde:

$\gamma$  = Coeficiente de actividad del soluto orgánico en agua salina

$\gamma_0$  = Coeficiente de actividad del soluto orgánico en agua.

$S_0$  = Solubilidad del benceno, tolueno y naftaleno en agua (mg/L)

$S$  = Solubilidad en solución salina

$K_s$  = Constante de Setschenow

$C_s$  = Concentración molar de la solución salina (mol/L)

$$\log\left(\frac{S_0}{S}\right) = -k_s C_s$$

$$\frac{S}{S_0} = 10^{-K_s C_s}$$

$$S = (10^{-K_s C_s}) S_0$$

**Tabla A.1** Valores de  $k_s$  reportados

Compuesto	Fuente		
	(Xie et al., 1997)	(Ni et al., 2000)	(Endo et al., 2012)
Benceno	0.195	0.195	0.190
Tolueno	0.210	0.228	0.221
Naftaleno	0.260	0.220	

## Anexo B

Tabla B.1. Composición química de la sal marina artificial Instant Ocean

Concentración 35 g/L					
Principales cationes (mmol kg <sup>-1</sup> )		Elementos traza (μmol kg <sup>-1</sup> )		Nutrientes (μmol kg <sup>-1</sup> )	
Na <sup>+</sup>	470	Li	20	PO <sub>4</sub> :P	0.2
K <sup>+</sup>	10.2	Si	5	NO <sub>3</sub> :N	0.2
Mg <sup>2+</sup>	5.3	Mo	0.1	NH <sub>4</sub> :N	0.2
Ca <sup>2+</sup>	10.3	Ba	0.04	SiO <sub>3</sub> :S	5
Sr <sup>+1</sup>	0.09	V	0.04	DOP:P	0.2
Principales aniones (mmol kg <sup>-1</sup> )		Ni	0.004	DON:N	10
Cl <sup>-</sup>	550	Cr	0.003	TOC:C	50
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	28	Al	0.002	pH	8.25
		Cu	0.001		

## Anexo C

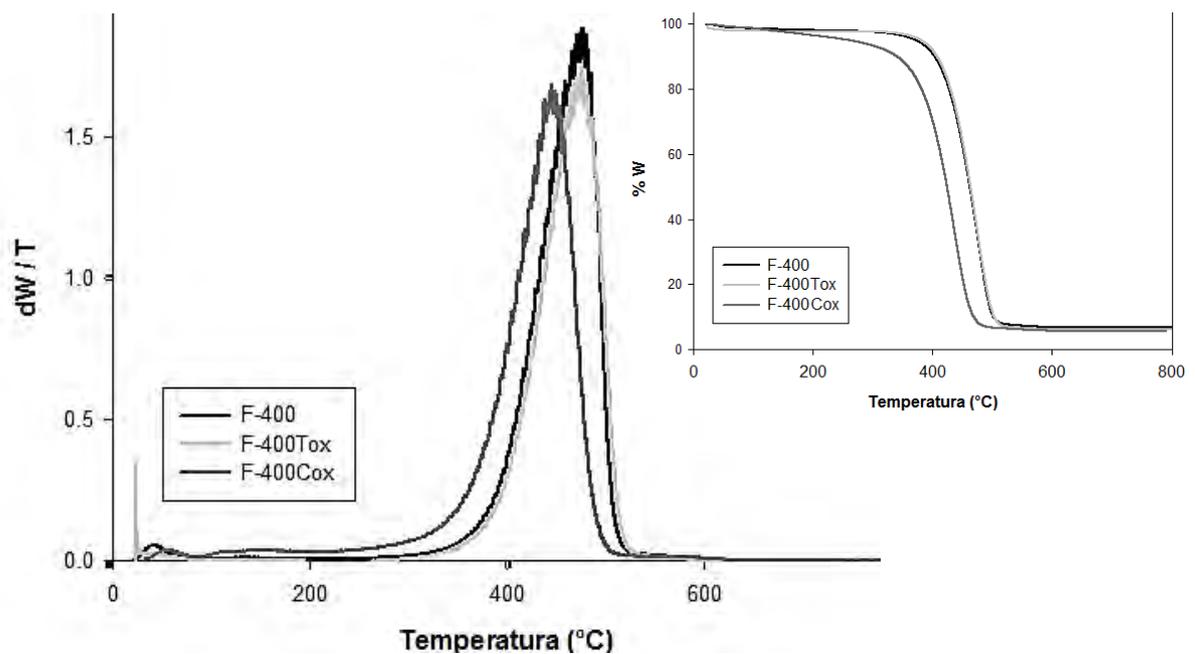


Figura C.1 Tiempo de desgasificación de las muestras modificadas

## Anexo D

## Isotermas Equimolares

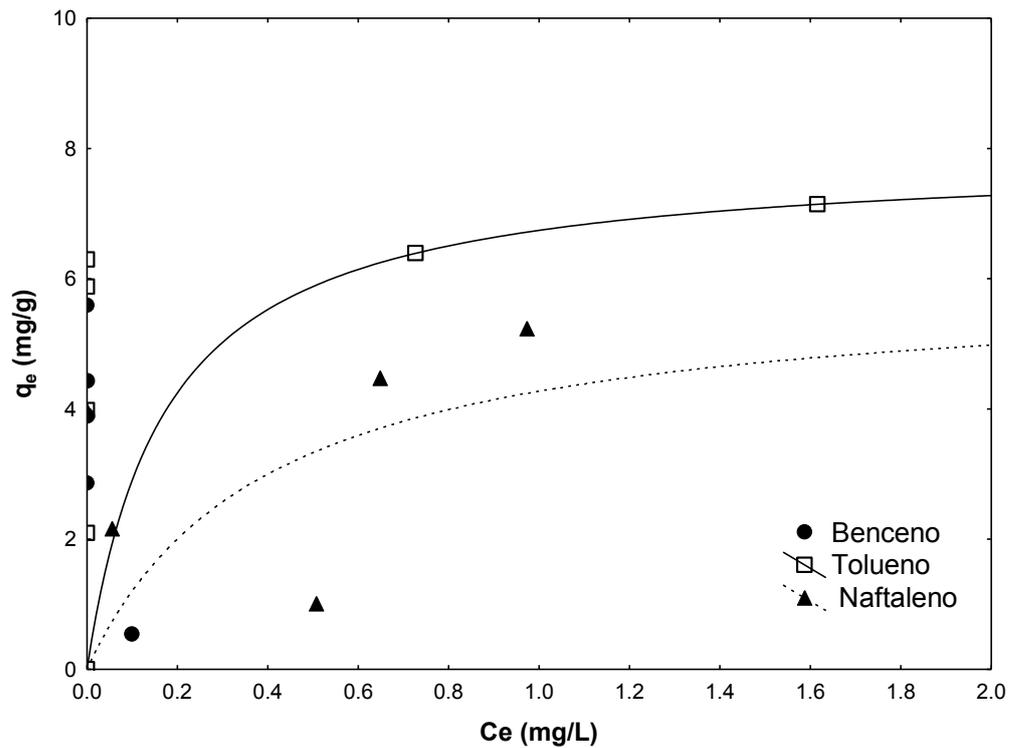


Figura D.1 Isoterma de adsorção equimolar de benzeno, tolueno y naftaleno en solución de H<sub>2</sub>O Desionizada

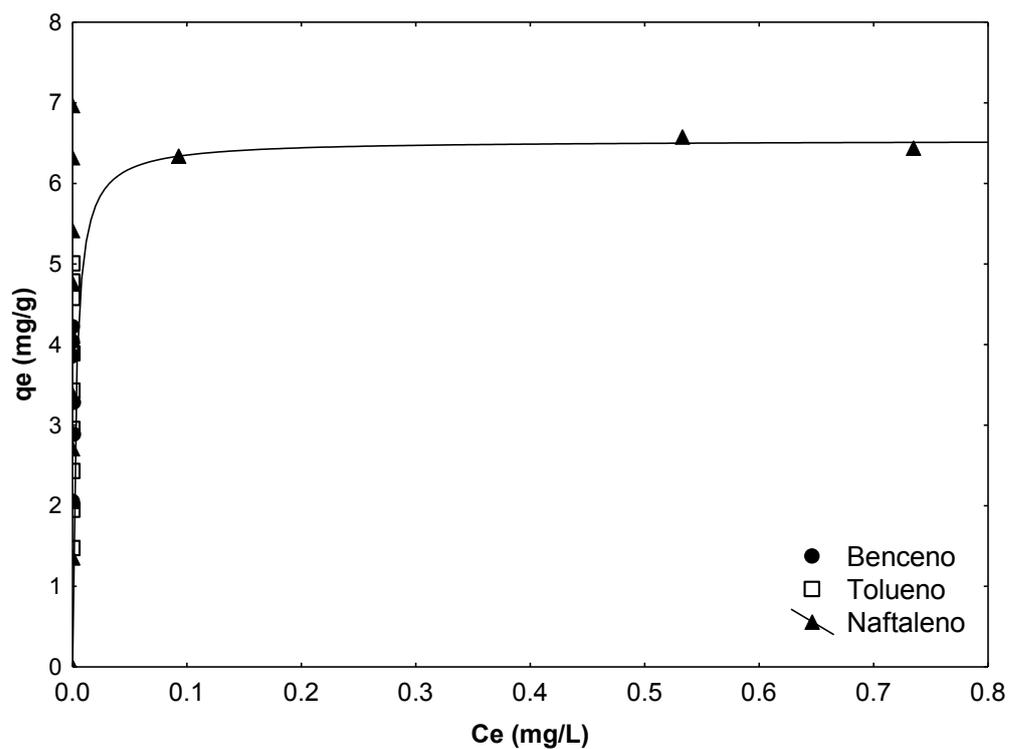
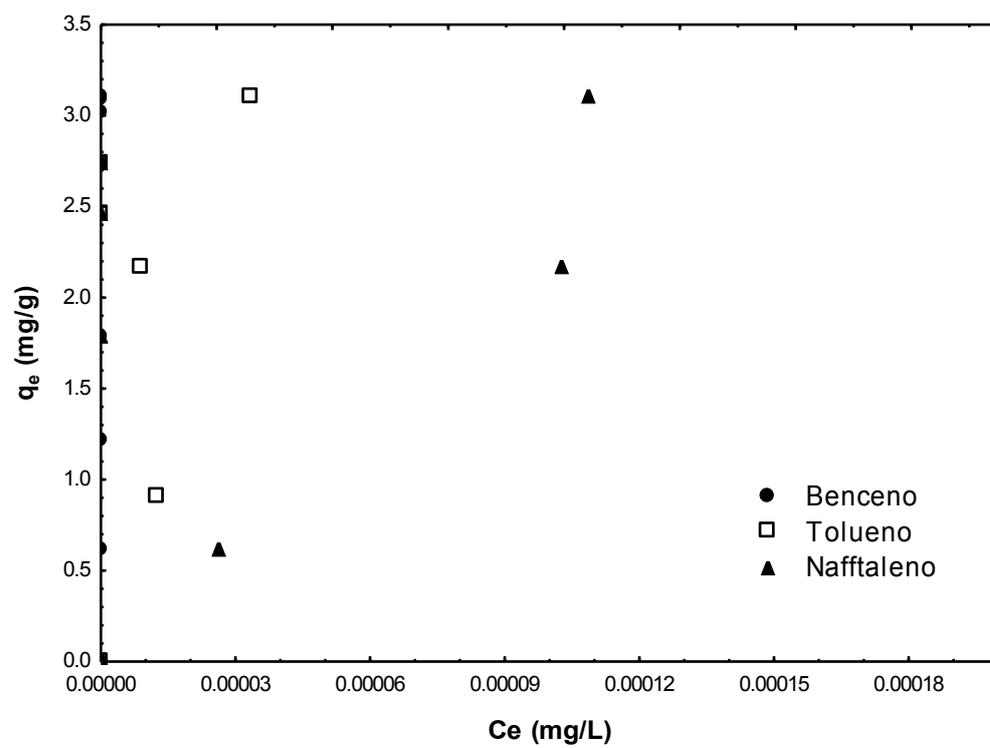


Figura D.2 Isoterma de adsorção equimolar de benzeno, tolueno y naftaleno en solución de NaCl 0.5M



**Figura D.3** Isoterma de adsorción equimolar de benceno, tolueno y naftaleno en solución de Instant Ocean®.

## Apéndice E

Determinación de la velocidad terminal en régimen laminar, transitorio y turbulento. Datos obtenidos a través de la referencia (Chang et al., 2004):

### Variables:

$d_p$  = diámetro de la partícula ( $1.044 \times 10^{-3} \text{m}$ )

$\rho_p$  = densidad de la partícula ( $2180 \text{ kg/m}^3$ )

$\rho$  = densidad del fluido ( $1022 \text{ kg/m}^3$ )

$C_D$  = Coeficiente de rozamiento

$g$  = aceleración de la gravedad ( $9.81 \text{ m/s}^2$ )

$\mu_{\text{agua marina}} = 1.08 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$

#### a) Régimen laminar

$$V_t = \frac{(\rho_s - \rho)gD_p}{18\mu}$$

$$\boxed{V_t = 0.63 \text{ m/s}}$$

#### b) Régimen en transición (tomando como referencia la corriente marina del Golfo de México, el cual es de 9 km/h (AMS, 2013))

$$V_t = \sqrt{\frac{4(\rho_s - \rho)gD_p}{3C_D\rho}}$$

$$Re_p = \frac{d_p v \rho}{\mu}$$

$$C_D = \frac{24}{Re_p} + 0.44$$

$$\boxed{V_t = 0.185 \text{ m/s}}$$

#### c) Régimen turbulento

$$V_t = \sqrt{\frac{4(\rho_s - \rho)gD_p}{3C_D\rho}}, C_D = 0.44$$

$$\boxed{V_t = 0.18 \text{ m/s}}$$