

EVALUACIÓN DE PROCESOS FÍSICOQUÍMICOS DE ADSORCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPs)

EVALUATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES OF ADSORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs)

MARÍA CAROLINA SAMUDIO PEREZ*

*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FACEN), Universidad Nacional de Asunción. Email: carolsamudio2@gmail.com

Resumen: Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son componentes tóxicos y cancerígenos, cuya fuente principal son de combustibles fósiles. Requieren largo tiempo para biodegradarse. Se consideró la adsorción para disminuir la infiltración y la contaminación de las aguas subterráneas por los HAPs proveniente de tanques subterráneos. Los estudios de adsorción se realizaron en Batch para determinar las isothermas de adsorción, la capacidad de adsorción y de retención, para adsorbentes como carbón activado, alúmina activada y tierra de diatomea utilizando, acenafteno, fluoranteno, antraceno y fenantreno. Se han realizado estudios de la cinética de adsorción para cada uno de ellos, comparando con modelos matemáticos. La mayoría de los HAPs estudiados con los distintos adsorbentes se han adaptado mejor al modelo de Langmuir y el adsorbente que presentó mayor capacidad de adsorción y de retención fue el carbón activado y todos ellos siguen una cinética de pseudo segundo orden.

Palabras clave: *contaminantes, cinética de adsorción, HAPs, aguas subterráneas.*

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are toxic and carcinogenic components, whose main source is fossil fuel. They require long time to biodegrade. Adsorption was considered to reduce infiltration and groundwater contamination by PAHs from underground tanks. Adsorption studies were carried out in batch to determine the adsorption isotherms, adsorption capacity and retention to adsorbents such as activated carbon, activated alumina and diatomaceous earth using, acenaphthene, fluoranthene, anthracene and phenanthren. Adsorption kinetics studies have been performed for each of them, comparing with mathematical models. Most of the HAPs studied with the different adsorbents have been better adapted to the Langmuir model and the activated carbon was the adsorbent that presented greater capacity of adsorption and retention and all of them follow a pseudo second order kinetics.

Key words: *contaminants, adsorption kinetics, PAHs, groundwater.*

INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son considerados como los componentes más tóxicos de los productos del petróleo, asociados a efectos crónicos y cancerígenos. A menudo, son distinguidos por el número de anillos que poseen, y se conocen más de cien compuestos diferentes. La familia de los HAPs, son un grupo de hidrocarburos con moléculas que contienen dos o más anillos aromáticos de seis carbonos fusionados a través de dos o más átomos de carbono (Figura 1), pero algunos de ellos contienen también anillos de cinco carbonos como el acenaftileno y el benzo (b) fluoranteno.

Una definición estricta de los HAPs, es aquella que los define como compuestos formados por dos

o más anillos aromáticos unidos. Estos pueden ser divididos en dos grupos según su peso molecular: los de bajo peso molecular formados por los de 2 a 3 anillos y los de alto peso molecular formado por aquellos que contienen en su estructura más de 3 anillos. Los HAP derivados incluyen a los HAPs que tiene un alquilo u otro radical unido a un anillo; también se encuentran los compuestos aromáticos heterocíclicos (HAC), que incluyen a los HAP en los cuales cualquier átomo de carbono en un anillo está sustituido por un átomo de nitrógeno, oxígeno, o un átomo de azufre (Roy, 1997). Se caracterizan por que suelen ser sólidos, transparentes, blancos o amarillos verdosos pálido y pueden tener un débil y agradable olor.

Algunos estudios recientes muestran que algunos HAPs, principalmente los más pesados, presentan toxicidad en aguas a niveles bajos de solubilidad. La mayoría de los peligros en los sistemas acuáticos, resultan de la toxicidad fotoinducida causada por la excitación de los estados de los HAPs, debido a la radiación UV (Roy, 1997).

La solubilidad de los HAPs en agua disminuye al ir aumentando el peso molecular y el tamaño de la molécula, con el consiguiente aumento del carácter lipofílico. Los HAPs identificados por su significación medioambiental, presentan todos ellos carácter

lipofílico, y son potencialmente bioacumulados y concentrados en suelos y sedimentos tanto más cuanto mayor sea su persistencia en cada medio. (Botello, 2005).

En la Figura 1 se observan las estructuras de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos declarados en 1976 por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA) como contaminantes prioritarios, debido a sus efectos cancerígenos, mutágenos y teratógenos para los organismos acuáticos e incluso para el hombre (Sbarato et al., 2002).

El benzo[a]pireno es el hidrocarburo aromático

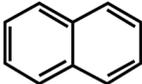
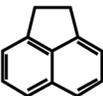
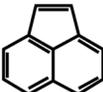
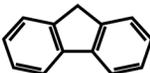
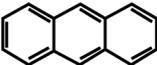
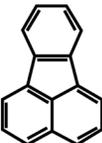
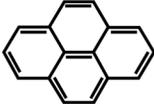
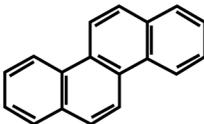
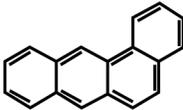
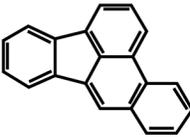
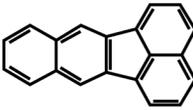
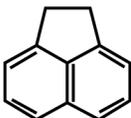
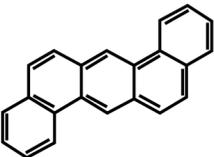
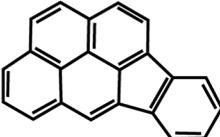
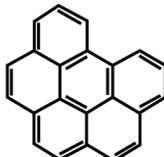
Naftaleno	Acenafteno	Acenaftileno	Fluoreno
			
Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno
			
Criseno	Benzo (a) antraceno	Benzo (b) fluoranteno	Benzo (k) fluoranteno
			
Acenaftileno	Dibenzo (a, h) antraceno	Indeno (1,2,3 - c, d) Pireno	Benzo (g,h,i) - perileno
			

Figura 1. Los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos considerados como contaminantes prioritarios por la Agencia Americana de la Protección del Medio Ambiente (EPA) y la Unión Europea (Directiva 2000/60/EC). Adaptado de Nadal *et al.* (2004).

policíclico más estudiado y es considerado como el más representativo de los compuestos de este grupo, se acostumbra expresar los impactos ocasionados por los HAPs en términos de equivalencia con el benzo[a]pireno. Si bien, es un contaminante con efecto carcinógeno, apenas sí existen hasta el presente valores límite y estándares ambientales. (Rodríguez Suárez, 2011).

La infiltración, afecta en menor grado a las aguas subterráneas, debido a que el suelo posee una capacidad de atenuación, lo que prolonga el problema en el tiempo y en el espacio (Núñez, 2002).

Por lo general, los tanques de combustibles y tuberías están sometidos a la corrosión y a fallas estructurales que crean fugas y escapes introduciendo una variedad de contaminantes en el agua subterránea. Las fugas son muy frecuentes en los tanques de acero pelados que no fueron protegidos contra la corrosión o bien los tanques que poseen muchos años bajo tierra, almacenando derivados del petróleo. Un litro de gasolina es suficiente para producir un millón de litros de agua subterránea inutilizable (Sophocleous, 2002).

En la actualidad en el Paraguay, existen denuncias de hechos de contaminación de suelos y aguas subterráneas por combustibles principalmente gasoil, provenientes de tanques subterráneos deteriorados (Méndez, 2009). En este trabajo de investigación nos interesa la fuente de contaminación del agua subterránea por los HAPs, debido a la fuga de tanques de almacenamiento y de derrames de combustibles derivados de petróleo.

METODOLOGÍA

Se utilizaron materiales de vidrio para preparación de soluciones de concentración conocida. Se realizaron análisis con un Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible de la marca GENESYS 10S UV-Vis, con un software de procesamiento de datos llamado VISIONlite Scan Version 5.0. Se realizaron estudios de Batch a 20 °C, para determinar las isothermas de adsorción para cada uno de adsorbentes carbón activado, alúmina activada y tierra de diatomea con los cuatros HAPs estudiados (acenafteno, fluoranteno, antraceno y fenantreno). Con este

método seleccionamos el material adsorbente que presentó mayor efectividad para retener los HAPs.

Caracterización de los HAPs

Los HAPs contienen anillos aromáticos en su estructura, los cuales son capaces de absorber radiación UV. Esta absorbancia es función de la longitud de onda de la radiación incidente, de manera que el espectro que relaciona estas dos variables es característico para cada compuesto.

Obtención del Límite de Detección y Cuantificación

Los límites de detección y cuantificación son parámetros que determinan la capacidad de análisis de un método analítico en unas condiciones de mayor sensibilidad que permite el sistema informático. Definen la sensibilidad, o la mínima cantidad de analito que puede producir una señal significativa.

El límite de detección (CL) se define como la mínima concentración de analito en una muestra que se puede detectar en un proceso de análisis con un nivel aceptable de confianza, pero no necesariamente cuantificada.

El límite de cuantificación (LQ) es la concentración mínima de analito que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión.

Es el límite inferior para medidas cuantitativas precisas, como opuesto a la detección cualitativa. Se puede definir como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, más diez veces la desviación estándar del blanco. (Compañó Beltrán y Ríos Castro, 2002)

Para la obtención de los límites de detección y cuantificación se prepararon una disolución del blanco de cada uno de los HAPs usando como solvente 40% de metanol en agua de cada uno de los HAPs, con los adsorbentes. A partir de ésta se deja por un tiempo de 24 horas, para alcanzar el equilibrio.

Obtención de recta de calibrado

Para la obtención de la recta de calibrado se ha realizado una serie de diluciones adecuadas a partir de la solución madre de 100 ppm de cada uno de los

HAPs y se ha medido su absorbancia a la longitud de onda escogida anteriormente.

Tratamiento previo de los adsorbentes

Se realizó un recubrimiento de los adsorbentes, carbón activado, tierra de diatomea y alúmina activada con ácido clorhídrico diluido. Pasado unos minutos se realizó un segundo baño con etanol, dejando una capa fina de recubrimiento, para luego dejar en la estufa a 60°C por un tiempo de 24 horas, en que los adsorbentes deben mostrar un aspecto seco, de no ser así se prolonga el tiempo de estancia en la estufa.

Obtención de Curvas de Carga: Isotermas de Adsorción

La experiencia consistió en hacer variar la masa de adsorbente para una concentración determinada de HAPs. Se utilizaron 100 ppm de cada HAPs para la alúmina, la tierra de diatomea y para el carbón activado.

Se introdujo en cada tubo entre 10 a 20 ml de cada solución de HAPs de una concentración determinada y masa del adsorbente variable agitándolo durante un tiempo necesario y luego se dejó 24 horas, tiempo estimado para alcanzar el equilibrio.

Pasado este período, se analizaron las muestras realizando las lecturas de las absorbancias con el espectrofotómetro.

Equilibrio de adsorción

Los resultados experimentales obtenidos con cada adsorbente se utilizaron para determinar los parámetros de equilibrio de ambas isotermas de adsorción, modelos de Langmuir y de Freundlich. Estos modelos, permitirían conocer la cantidad máxima de HAPs susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración en disolución dada, buscando una relación teórica entre estos dos valores: C_{eq} y Q .

Modelo de Langmuir

Para comparar el modelo con los resultados experimentales se representa C_{eq}/Q en función de C_e , dando la pendiente b y la ordenada en el origen el valor de K .

Modelo de Freundlich

Para cada HAPs con los adsorbentes, se realiza el estudio comparativo de las isotermas de adsorción con el modelo de Freundlich y se representaran como $\log Q$ en función a C_{eq} .

Influencia del solvente en la preparación de disoluciones.

Las disoluciones se realizaron con agua, pero debido a que son poco solubles se ha añadido metanol para favorecer su disolución.

Para ver el efecto del solvente añadido en la lectura de absorbancia, se realizaron las lecturas de las diferentes absorbancias de diferentes disoluciones de concentraciones conocidas para cada HAPs con diferentes porcentajes del solvente.

Estudio de las cinéticas de adsorción de cada HAPs

Para el estudio experimental de la cinética de adsorción se ha dispuesto de una masa conocida del adsorbente en 500 ml de una disolución de 100 ppm de concentración de cada HAPs. A intervalos de tiempo se ha tomado una muestra que ha sido estudiada con el espectrofotómetro analizando su concentración, para determinar la evolución decreciente de la misma en función del tiempo. Se les aplicaron los modelos de cinética de orden cero, primero y segundo orden, así como las específicas para cinética de adsorción de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los HAPs

Se han obtenido los espectros de absorción experimentalmente utilizando el espectrofotómetro GENESYS 10S UV-Vis, con un software de procesamiento de datos VISIONlite Scan Version 5.0, empleando una solución con una concentración determinada para cada HAPs. Se ha tenido en cuenta el pico que presenta la mayor absorbancia a la concentración dada para determinar la variación de la absorbancia con la concentración.

La Tabla 1 muestra el resumen de las longitudes de

Tabla 1. Longitud de onda característica de cada HAPs.

HAPs	Longitud de onda (nm)
Acenafteno	226
Fluoranteno	286
Antraceno	376
Fenantreno	250

onda características de cada hidrocarburo aromático policíclico que se han seleccionado para el análisis.

Los cuatros HAPs estudiados presentan una absorción entre 200 nm y 500 nm, lo que corresponde a absorciones debidas a transiciones electrónicas entre orbitales $\pi \rightarrow \pi^*$, los cuales se encuentran presentes las estructuras moleculares, ya que se trata de moléculas heterocíclicas aromáticas (Skoog et al., 2008).

Obtención de la recta de calibrado

Las rectas de calibrado se han obtenido elaborando las gráficas de Absorbancia vs. Concentración para cada hidrocarburo aromático poli aromático, con los valores obtenidos experimentalmente.

Acenafteno ($\lambda= 226$ nm)

La Tabla 2 muestra las concentraciones de Acenafteno y sus respectivos valores de absorbancia que serán utilizados para el gráfico de la concentración con respecto a la absorbancia.

Tabla 2. Datos de Concentración de Acenafteno, absorbancias, pendiente, intercepto, coeficiente de correlación.

Concentración (ppm)	Abs	Resultados	
0	0	Pendiente	0,5211
0,198	0,105	Intercepto	-0,0029
0,395	0,199	R^2	0,9997
0,790	0,400		
1,220	0,633		
1,580	0,825		

Fluoranteno ($\lambda= 286$ nm)

La Tabla 3 muestra las concentraciones de fluoranteno y sus respectivos valores de absorbancia que serán utilizados para el gráfico de la concentración con respecto a la absorbancia.

Tabla 3. Datos de Concentración de Fluoranteno, absorbancias, pendiente, intercepto, coeficiente de correlación.

Concentración (ppm)	Abs	Resultados	
0	0	Pendiente	0,1601
1,25	0,147	Intercepto	-0,0238
2,50	0,308	R^2	0,9986
4,00	0,597		
7,00	1,088		
10,00	1,589		

Antraceno ($\lambda= 376$ nm)

La Tabla 4 muestra las concentraciones de antraceno y sus respectivos valores de absorbancia que serán utilizados para el gráfico de la concentración con respecto a la absorbancia.

Tabla 4. Datos de Concentración de Antraceno, absorbancias, pendiente, intercepto, coeficiente de correlación.

Concentración (ppm)	Abs	Resultados	
0	0	Pendiente	0,0246
1,785	0,045	Intercepto	0,0045
2,550	0,064	R^2	0,9996
5,101	0,128		
10,201	0,265		
25,511	0,643		
40,801	0,997		

Fenantreno ($\lambda= 250$ nm)

La Tabla 5 muestra las concentraciones de fenantreno y sus respectivos valores de absorbancia que serán utilizados para el gráfico de la concentración con respecto a la absorbancia.

Tabla 5. Datos de Concentración de Fenantreno, absorbancias, pendiente, intercepto y el coeficiente de correlación.

Concentración (ppm)	Abs	Resultados	
0	0	Pendiente	0,3146
0,437	0,181	Intercepto	0,0334
0,875	0,324	R^2	0,9986
1,750	0,606		
3,501	1,123		
4.220	1.350		

Obtención de Curvas de Carga: Isotermas de Adsorción

Se determinan la concentración en equilibrio de los HAPs (C_{eq}) después de 24 horas y la cantidad en miligramos del HAPs adsorbido por gramo de carbón activado (Q). Los resultados se presentan en la Tabla 6.

Mediante los mismos se observa que el carbón activado presenta un mayor valor de carga de masa adsorbida Q que los demás adsorbentes con cada uno de los HAPs evaluados, con mayor valor con el antraceno y el menor valor el acenafteno.

Los valores de la carga de masa adsorbida Q en orden decreciente son del antraceno, fluoranteno, fenantreno al acenafteno con el carbón activado.

El comportamiento de los tres primeros HAPs en la secuencia señalada, se relacionan por la accesibilidad de las mismas a la superficie del carbono, ya que todas poseen un número de enlaces pi conjugados iguales (7), siendo el de mayor carga de masa adsorbida Q el del antraceno, debido a que posee

Tabla 6. Resumen de los valores de la carga de masa de HAPs en miligramos adsorbida por cada gramo de adsorbente utilizado.

HAPs	Carbón Activado	Alúmina	Tierra Diatomea
Acenafteno	30,8	11,0	15,85
Fluoranteno	74,3	15,6	38,20
Antraceno	82,8	30,3	25,47
Fenantreno	44,4	33,6	19,11

una estructura de disposición lineal de sus anillos aromáticos lo que facilita la adsorción.

En cuanto a que el acenafteno tenga menor carga de masa adsorbida Q , se relaciona con su grado de aromaticidad menor (menos enlaces pi conjugados) con respecto a los demás HAPs mencionados, además de la estructura molecular.

Modelización del equilibrio de adsorción

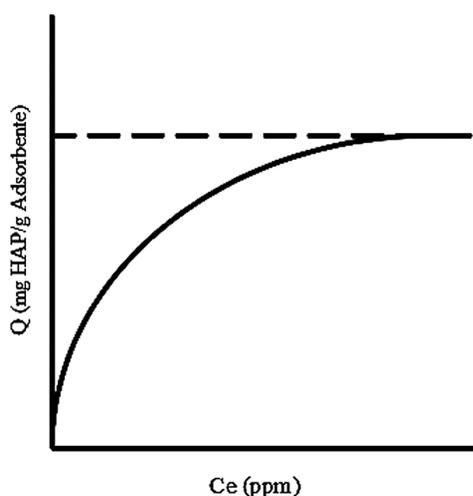
Los resultados anteriores obtenidos se utilizarán para determinar los parámetros de equilibrio, empleando los modelos de Langmuir y de Freundlich, de manera a conocer cuál de los modelos es el que se adapta mejor para cada HAPs, y determinar cuál de ellos posee mayor capacidad de adsorción.

Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir (Ecuación 1), se utilizó para cada uno de los HAPs con sus adsorbentes.

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{k_c C_e} + \frac{1}{b} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde b (mg/g) y K_b (l/mg) son constantes relacionadas con la capacidad de adsorción y entalpía de adsorción que es la cantidad de calor involucrado en el proceso de adsorción de un mol de sustancia respectivamente, C_e (ppm) es la concentración de la

**Figura 2.** Representación del comportamiento de la adsorción según Langmuir.

disolución en el equilibrio y Q (mg/g) la capacidad de retención del adsorbente. La Figura 2 representa el comportamiento de la adsorción según Langmuir. Los resultados obtenidos se detallan a continuación.

En la Tabla 7 se presenta un resumen de los valores de las constantes K_b de las isoterms de Langmuir, observándose que todos los HAPs presentan un valor mayor con el carbón activado que con los demás adsorbentes, con lo que todos los HAPs con el carbón activado poseen mayor entalpía de adsorción.

Tabla 7. Las constantes (K_b) de las isoterms de Langmuir para cada uno de los HAPs con los adsorbentes estudiados.

K_b (Langmuir)	Carbón Activado (l/mg)	Alúmina Activada (l/mg)	Tierra Diatomea (l/mg)
Acenafteno	0,0051	0,0006	0,0003
Fluoranteno	0,0044	0,0002	0,0047
Antraceno	0,0095	0,0070	0,0032
Fenantreno	0,0220	0,0033	0,0250

En la Tabla 8 se presentan los valores de la capacidad de adsorción según las isoterms de Langmuir (b), observándose que todos los HAPs presentan un valor mayor con el carbón activado que con los demás adsorbentes.

El segundo adsorbente de mayor capacidad de adsorción es la tierra diatomea y por último la alúmina activada.

Tabla 8. Las constantes b de las isoterms de Langmuir para cada uno de los HAPs con los adsorbentes estudiados.

b (Langmuir)	Carbón Activado (mg/g)	Alúmina Activada (mg/g)	Tierra Diatomea (mg/g)
Acenafteno	42,0	15,20	31,4
Fluoranteno	117,6	14,99	43,9
Antraceno	117,6	31,14	32,2
Fenantreno	47,8	43,86	19,3

Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich (Ecuación 2), se utilizó para cada uno de los HAPs con sus adsorbentes.

$$\text{Log } q_e - \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación 2}$$

donde b y $1/n$ son dependientes de la temperatura, y q_{sat} puede ser tomado como función o no de la misma. Los resultados obtenidos se detallan a continuación.

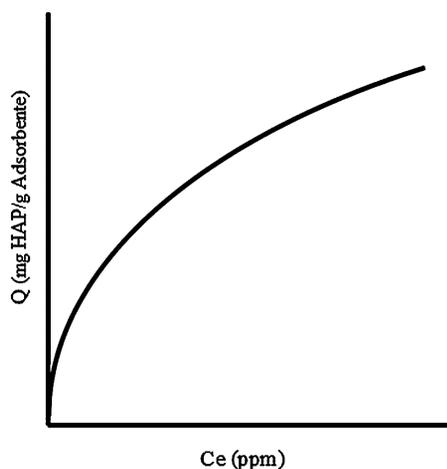


Figura 3. Representación del comportamiento de la adsorción según Freundlich.

En la Tabla 9 se presentan los valores de coeficiente de correlación lineal de cada HAPs, obtenida de los modelos evaluados según las de Langmuir y de Freundlich, observándose que para todos los HAPs adsorbidos en carbón activado, el modelo que mejor se ha adaptado al comportamiento experimental es el de Langmuir por el valor mayor de R^2 ; mientras que para la alúmina activada, el modelo que mejor se ha adaptado al comportamiento experimental es el del Langmuir para la mayoría de los HAPs a excepción del Fluoranteno que se adapta mejor al modelo de Freundlich.

En cuanto que para la Tierra diatomea, el modelo que mejor se ha adaptado al comportamiento experimental de Langmuir es con el Fluoranteno, el Antraceno y el fenantreno, mientras que el Acenafteno se adapta mejor al modelo de Freundlich.

Tabla 9. Valores de coeficiente de correlación lineal de cada uno de los HAPs para las isothermas de Langmuir y Freundlich.

HAPs	Carbón Activado		Alúmina Activada		Tierra Diatomea	
	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
Acenafteno	0,9319	0,8589	0,9129	0,7846	0,7062	0,9005
Fluoranteno	0,8856	0,8439	0,6130	0,8274	0,7476	0,6741
Antraceno	0,9816	0,9369	0,9775	0,7192	0,9007	0,7809
Fenantreno	0,9931	0,8917	0,8411	0,5574	0,9862	0,4739

Estudio de la influencia de la utilización del solvente en la preparación de disoluciones

Se han obtenido las rectas de calibración para cada porcentaje de metanol utilizado, siendo los resultados y gráficos obtenidos los siguientes.

Acenafteno

En la Figura 4 se observan los gráficos realizados con igual concentración de acenafteno, utilizando metanol en distintos porcentajes 40%, 50% y 70 %, se observa que las gráficas son muy parecidas dando una pendiente bastante similar.

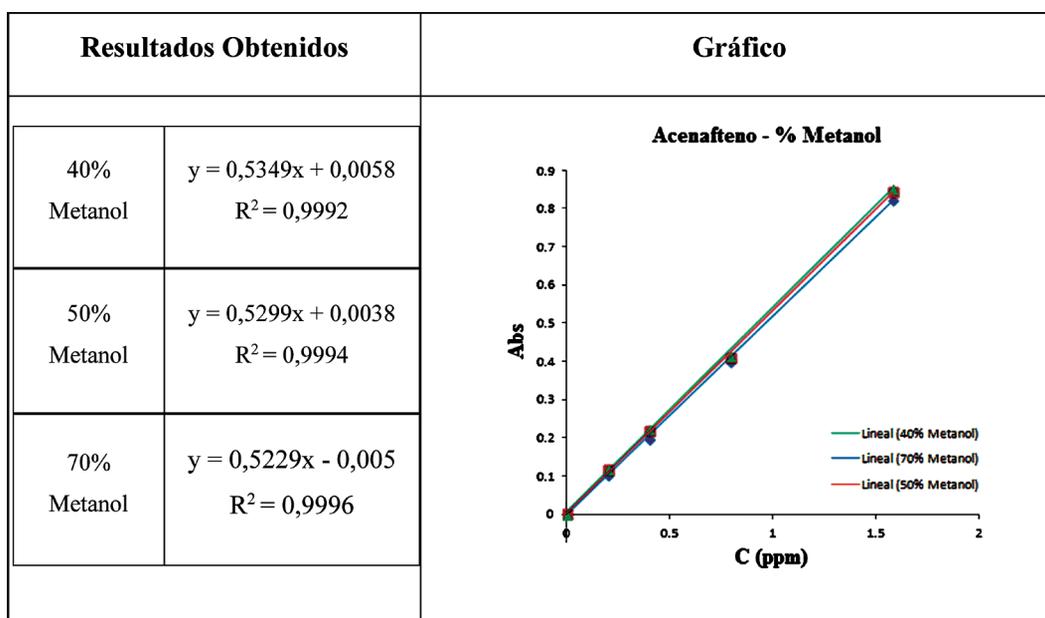


Figura 4. Influencia en la recta de calibrado de la cantidad de metanol en la preparación de las disoluciones de Acenafteno. Absorbancia versus concentración.

Fluoranteno

En la Figura 5 se observan los gráficos realizados con igual concentración de fluoranteno, utilizando

metanol en distintos porcentajes 40%, 50% y 70 %, se observa que las gráficas son muy parecidas dando una pendiente bastante similar.

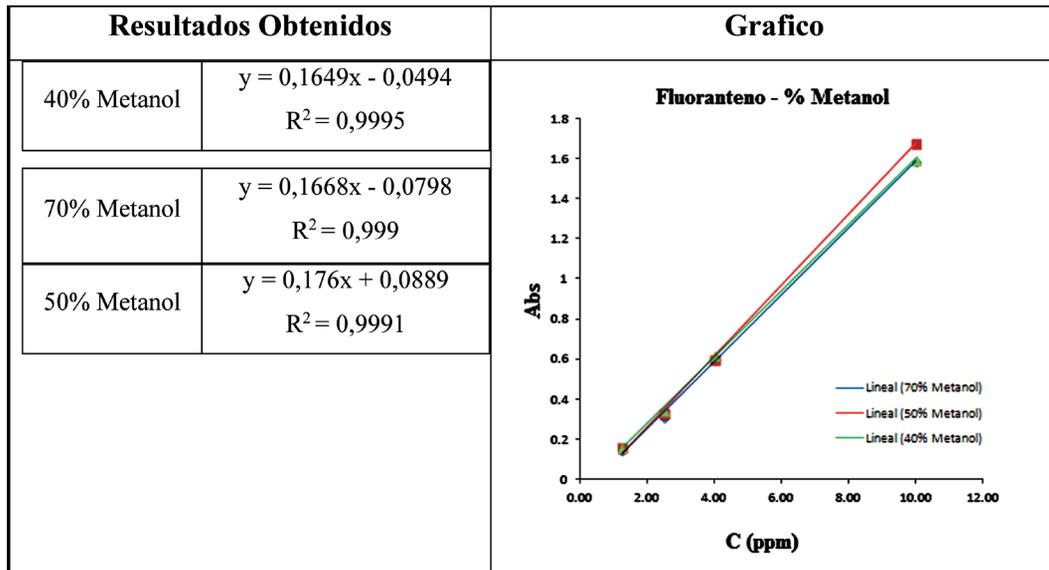


Figura 5. Influencia en la recta de calibrado de la cantidad de metanol en la preparación de las disoluciones de Fluoranteno. Absorbancia versus concentración.

Antraceno

En la Figura 6 se observan los gráficos realizados con igual concentración de antraceno, utilizando

metanol en distintos porcentajes 40%, 50% y 70 %, se observa que las gráficas son muy parecidas dando una pendiente bastante similar.

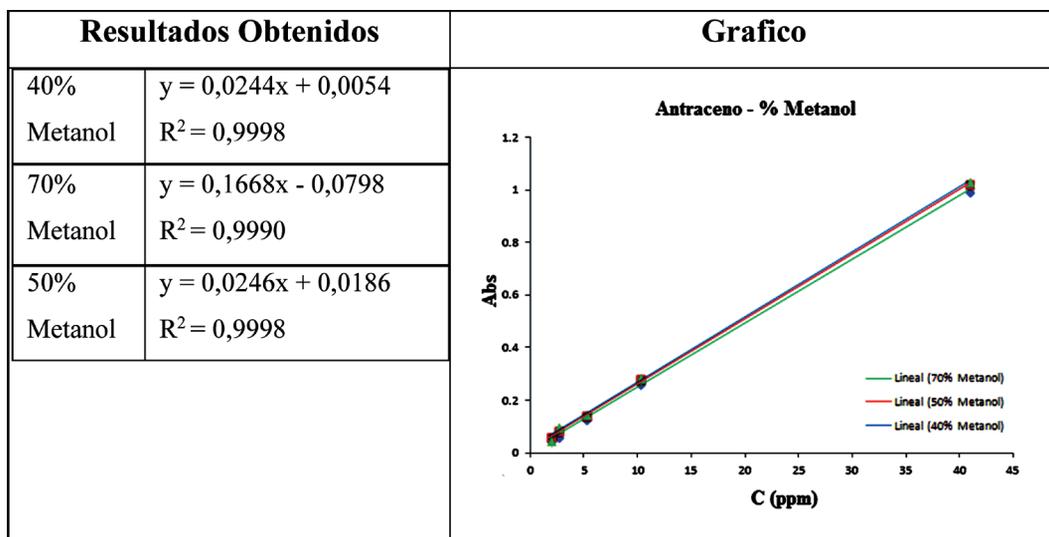


Figura 6. Influencia en la recta de calibrado de la cantidad de metanol en la preparación de las disoluciones de Antraceno. Absorbancia versus concentración.

Fenantreno

En la Figura 7 se observan los gráficos realizados con igual concentración de fenantreno, utilizando metanol en distintos porcentajes 40%, 50% y 70

%, se observa que las gráficas son muy parecidas dando una pendiente bastante similar.

El estudio de la influencia del uso del metanol se ha realizado para los cuatro HAPs, obteniéndose

las rectas para diferentes porcentajes de metanol, los que han mostrado pendientes similares, verificando de esta manera que la cantidad de metanol

añadido en la disolución para la preparación de los HAPs, no afecta significativamente a la lectura de las absorbancias.

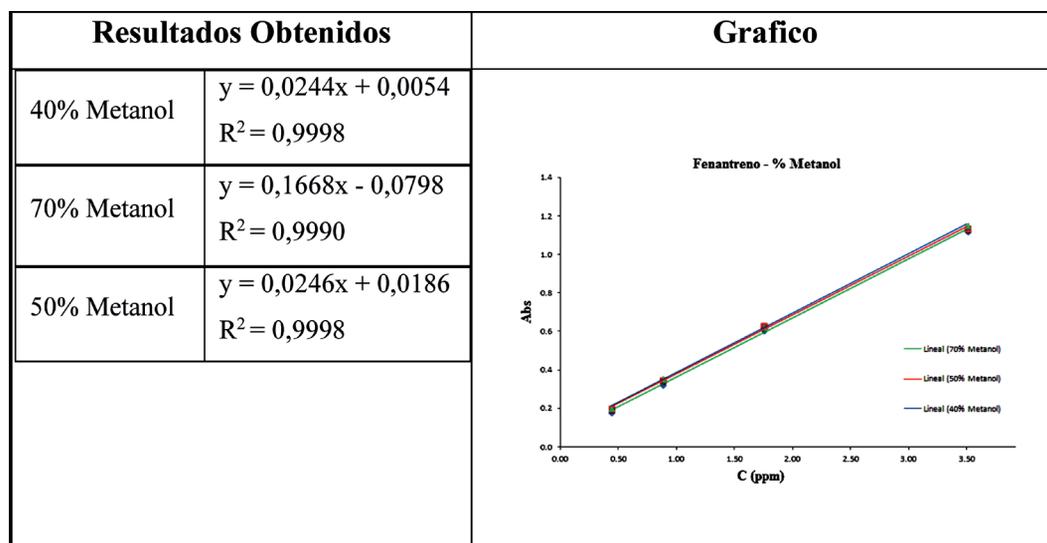


Figura 7. Influencia en la recta de calibrado de la cantidad de metanol en la preparación de las disoluciones de Fenantreno. Absorbancia versus concentración.

Estudio de las cinéticas de adsorción de cada HAPs

La cinética se ha seguido con el carbón activado de adsorbente considerando que este es el que ha presentando mayor capacidad de adsorción, con respecto a los otros estudiados.

En la Figura 8 se observa el decaimiento cinético de los cuatro HAPs estudiados en función del tiempo. (ver tablas 10 y 11). En las mismas se observan

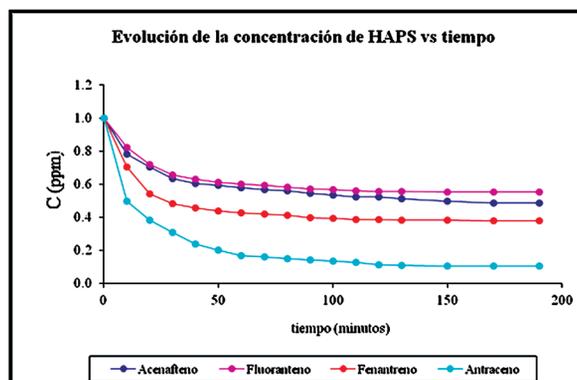


Figura 8. Cinética de Adsorción del Acenafteño, Fluoranteno, Antraceno y Fenantreno.

un comportamiento similar en todos los casos de un decaimiento rápido al principio de la adsorción disminuyendo lentamente a tiempos más largos.

Tabla 10. Modelos Cinéticos aplicados al acenafteño y al fluoranteno.

	Acenafteño	Fluoranteno	Unidades	
Orden Cero	$k =$	0,0032	0,0106	ppm/min
	$C_o =$	1,2956	5,1274	Ppm
	$R^2 =$	0,6300	0,5462	
Primer Orden	$k =$	0,0029	0,0023	min ⁻¹
	$C_o =$	12,8379	25,2973	Ppm
	$R^2 =$	0,7271	0,6114	
Segundo Orden	$k =$	0,0003	0,0001	Ppm ⁻¹ /min
	$C_o =$	12,7714	25,0000	Ppm
	$R^2 =$	0,8141	0,6733	
Pseudo 1° Orden	$k =$	0,0188	0,0298	min ⁻¹
	$Q_e =$	14,9423	24,3858	mg.g ⁻¹
	$R^2 =$	0,9788	0,9821	
Pseudo 2° Orden	$Q_e =$	28,1690	40,1606	mg.g ⁻¹
	$k_2 =$	$1,9311 \cdot 10^{-3}$	$1,8636 \cdot 10^{-3}$	g.mg ⁻¹ .min ⁻¹
	$R^2 =$	0,9986	0,9991	

Tabla 11. Modelos Cinéticos aplicados al fenantreno y al antraceno.

	Fenantreno	Antraceno	Unidades	
Orden Cero	k =	0,0068	0,0317	ppm/min
	C _o =	2,2274	5,3557	Ppm
	R ² =	0,4598	0,4856	
Primer Orden	k =	0,0035	0,0099	min ⁻¹
	Co =	21,3467	4,8211	Ppm
	R ² =	0,5635	0,7518	
Segundo Orden	k =	0,0002	0,0042	Ppm ⁻¹ /min
	C _o =	20,6185	5,0050	Ppm
	R ² =	0,6637	0,9104	
Pseudo 1° Orden	k =	0,0312	0,0315	min ⁻¹
	Q _e =	30,2471	15,1985	mg.g ⁻¹
	R ² =	0,9700	0,9867	
Pseudo 2° Orden	Q _e =	62,5000	29,0698	mg.g ⁻¹
	k ₂ =	1,8311.10 ⁻³	3,6911.10 ⁻³	g.mg ⁻¹ .min ⁻¹
	R ² =	0,9995	0,9996	

Por lo que, la velocidad al principio de la adsorción está gobernado por la difusión externa, que es el transporte de las moléculas del adsorbato desde el seno de la solución hasta la superficie externa de las partículas del adsorbente y la segunda parte por la difusión intraparticular, que es la adsorción desde la superficie externa del adsorbente hasta los centros activos de adsorción (entre los poros).

Todos los HAPs estudiados con el carbón activado, se ajustan mejor al modelo cinético de adsorción al de Pseudo segundo orden.

CONCLUSIONES

Los cuatros HAPs estudiados presentan una absorción entre 200 nm y 500 nm, que corresponde a absorciones debidas a transiciones electrónicas entre orbitales $\pi \rightarrow \pi^*$, los cuales se encuentran formando las estructuras moleculares de moléculas heterocíclicas aromáticas.

El carbón activado presenta mayor valor de carga de masa adsorbida (Q) que los demás adsorbentes; indicando esto que tiene una capacidad de retención mayor que los demás adsorbentes.

El mayor valor de carga de masa adsorbida (Q) lo presenta el carbón activado con el antraceno y

el menor valor con el Acenafteno.

Las proporciones de la carga de masa adsorbida (Q) con el carbón activado en orden decreciente es: antraceno, fluoranteno, fenantreno y acenafteno respectivamente.

El comportamiento del carbón activado con el antraceno, fluoranteno, fenantreno, se podría relacionar con la accesibilidad de las mismas a la superficie del carbono, ya que todas poseen siete enlaces pi (π) conjugados y el de mayor carga de masa adsorbida (Q) es del antraceno con la estructura de disposición lineal de sus anillos aromáticos.

El acenafteno tiene una menor carga de masa adsorbida (Q) de carbón activado con respecto a los demás HAPs, relacionada con su grado de aromaticidad menor, además de la accesibilidad disminuida debido a su estructura molecular.

La mayoría de los HAPs presentan un valor mayor en la capacidad de adsorción con el carbón activado que con los demás adsorbentes según el modelo de Langmuir, cuyos valores son 42 mg de acenafteno/g de carbón activado, 117,6 mg de fluoranteno/g de carbón activado, 117,6 mg de antraceno/g de carbón activado; 47,8 mg de fenantreno/g de carbón activado.

Para todos los HAPs adsorbidos en carbón activo, el modelo que mejor se ha adaptado al comportamiento experimental es el de Langmuir presentando ajustes de las funciones lineales iguales a R²= 0,9319 para el acenafteno; R²= 0,8856 para el fluoranteno; R²= 0,9816 para el antraceno; R²= 0,9931 para el fenantreno.

La adsorción con alúmina activada, se ha adaptado mejor al modelo de Langmuir para la mayoría de los HAPs ajustadas con una función lineal de R² = 0,9129 para el acenafteno; R²= 0,9775 para el antraceno; R²= 0,8411 para el fenantreno, a excepción del Fluoranteno que se adapta mejor al modelo de Freundlich ajustadas con una lineal con R² = 0,8274.

La Tierra diatomea, se ha adaptado mejor al modelo de Langmuir con el Fluoranteno, el Antraceno y el fenantreno, ajustadas a través de una función lineal con R² = 0,7476, R²= 0,9007 y R²= 0,9862 respectivamente, o mientras que con el acenafteno

se ajusta mejor al modelo de Freundlich a través de una función lineal con $R^2 = 0,9005$.

El uso del metanol como disolvente de los HAPs no afecta a las lecturas de las absorbancias.

Todos los HAPs con el carbón activado, se ajustan mejor al modelo cinético de adsorción al de Pseudo segundo orden ya que los valores de R^2 son de 0,9986; 0,9991; 0,9995; 0,9996 para el Acenafteno, Fluoranteno, Fenantreno y Antraceno respectivamente.

Se ha comprobado que los HAPs pueden ser retenidos utilizando los adsorbentes estudiados, siendo el carbón activado el mejor adsorbente de entre los tres, seguida de la tierra de diatomea según el modelo de Langmuir. Teniendo en cuenta la cantidad de HAPs que puede adsorber y retener, así como la concentración de HAPs que se pretende extraer del agua subterránea contaminada, se podría diseñar una barrera de retención de los HAPs a base de carbón activado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aas, E., Beyer, J. & Goksoyr, A. (1998). PAH in fish bile detected by fixed wavelength fluorescence. *Marine Environmental Research*, 46(1-5): 225-228.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A., & Tutunji, M. (2001). Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Research*, 35(15): 3724-3728.
- Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. & Ahmad, M.N. (2003). The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, 69(3): 229-238.
- Ball, D.W. (2004). *Fisicoquímica*. México: Thomson. 860 pp.
- Bansal, R.C. & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. Cleveland: CRC press. 250 pp.
- Barrow, G.M. (1975). *Química general*. Barcelona: Editorial Reverté. 404 pp.
- Bean, E.L., Campbell, S.J., Anspach, F.R., Ockershausen, R.W. & Peterman, C.J. (1964). Zeta Potential Measurements in the Control of Coagulation Chemical Doses [with Discussion]. *Journal (American Water Works Association)*, 56(2): 214-227.
- Botello, A.V. (2005). *Golfo de México: contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias*. Villahermosa: Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. 738 pp.
- Cabal Álvarez, M.B. (2012). *Depuración de efluentes contaminados por hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante carbones activados: evaluación del proceso de adsorción*. Universidad de Oviedo: Tesis doctoral. 139 pp.
- Chae, Y.S. & Hamidi, A. (2000). *Groundwater and surface water pollution*. Boca Raton: CRC Press. 139 pp.
- Chang, C.-F., Chang, C.-Y., Chen, K.-H., Tsai, W.-T., Shie, J.-L. & Chen, Y.-H. (2004). Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1): 29-34.
- Channel, I.W.O.M., Bonert, C., Pinto, L. & Estrada, R. (2010). Hidrocarburos aromáticos policíclicos dispersos/disueltos en agua. *Revista Ciencia y Tecnología del Mar*, 33(1): 95-99.
- Compañó Beltrán, R. & Ríos Castro, A. (2002). *Garantía de la calidad en los laboratorios analíticos*. Madrid: Editorial Síntesis. 320 pp.
- Conte, P., Zena, A., Pilidis, G. & Piccolo, A. (2001). Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. *Environmental pollution*, 112(1): 27-31.
- Coughlin, R.W. & Ezra, F.S. (1968). Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environmental Science y Technology*, 2(4): 291-297.
- Custodio, E. & Llamas, R. (2000). *Hidrología subterránea. Tomo I*. Barcelona: Ediciones Omega. 1194 pp.
- Ferreira, M. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbons: a QSPR study. *Chemosphere*, 44(2): 125-146.

- Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N. & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1960(3): 3973–3993.
- Gispert, J.C. I (1996). *Estructura atómica y enlace químico*. Barcelona: Editorial Reverté. 426 pp.
- Hernández, M.Á., Velasco, J.A., Rojas, F., Campos Reales, E., Lara, V.H., Torres, J.A. & Salgado, M.A. (2011). Adsorción de Compuestos Orgánicos Volátiles en Arcillas del Estado de Puebla, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 19(4): 191-196.
- Hidalgo, A.G.A. (2006). *Evaluación de un método por espectroscopia UV-VIS para la detección de contaminantes orgánicos en agua*. Universidad de San Carlos de Guatemala: Tesis de grado. xx + 109 pp.
- Ho, Y.S. (2005). Adsorption characteristics of zinc-cyanide complexes by waste brewery biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 11(3): 478–479.
- Mcnaught, A. & Wilkinson. (1997). *Compendium of chemical terminology, the gold book*. Second edition. Oxford: Blackwell Science. 464 pp.
- Krishnan, K.A., Sheela, A. & Anirudhan, T. (2003). Kinetic and equilibrium modeling of liquid-phase adsorption of lead and lead chelates on activated carbons. *Journal of Chemical Technology y Biotechnology*, 78(6): 642–653.
- Law, R.J. & Biscaya, J.L. (1994). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)—Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. *Marine Pollution Bulletin*, 29(4): 235–241.
- Legorreta, T.A. & Morales, R.S. (2005). Hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos de la Bahía de Chetumal. In: Botello, A.V., Osten, J.R.von, Gold-Boucjhoh, G. & Agraz-Hernández, C (eds): *Golfo de México: contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias*. Universidad Autónoma de Campeche. Edición 2: 95-99.
- Leon Carrera, M.F., Montenegro, G. & Llamas Borrajo, J. (2009). Modelización del Desplazamiento de Btex en un Acuífero por la Ruptura de un Tanque de Gasolina en la Zona de Alicante. *Escuela Superior Politécnica del Litoral: Artículo de tesis de Grado*. 8 pp.
- Lesser, J.M. & Saval, S. (2001). Principales hidrocarburos contaminantes de suelos y acuíferos: identificación y características. *Facultad de Ingeniería, UNAM: Contaminación de Acuíferos Division de Educación Continua*. 11 pp.
- Letzel, T., Rosenberg, E., Wissiack, R., Grasserbauer, M. & Niessner, R. (1999). Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry after optimized column chromatographic clean-up. *Journal of Chromatography, A* 855(2): 501-514.
- Llamas, J.F., García, M. & Rodríguez, J. (2003). Evaluación y diseño de técnicas de bioremediación en tres capas de la costa de Muxia. *Industria y Minería*, 351: 4-11.
- Logan, S.R. (1999). *Fundamentos de cinética química*. Madrid: Addison Wesley. 380 pp.
- Martínez-Rueda, T. & Cambra, K. (2002). Benzopireno y salud. *Medicina Clínica*, 118(1): 16–7.
- Mendez, N. (2009). Por contaminar pozos de agua, vecinos denuncian a servicentro. *Última Hora*, 27/05/2009.
- Nadal, M., Schuhmacher, M. & Domingo, J.L. (2004). Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. *Environmental pollution*, 132(1), 1-11.
- Neff, J.M. (1979). *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects*. London: Applied Science Publishers. 274 pp.
- Nuñez, M. (2002). Aplicación de modelos matemáticos de flujo y transporte de contaminantes para el diseño de sistemas de remediación. *Minerales (Santiago)*, 57: 361-370.

- Perry, R.H., Green, D.W. & Maloney, J.O. (2001). *Manual de ingeniero químico*. Edición 7. Madrid: McGraw-Hill. 816 pp.
- Rodríguez Suárez, M.M. (2011). *Cáncer de pulmón por hidrocarburos aromáticos policíclicos en la población del estudio CAPUA*. Universidad de Oviedo: Tesis de doctorado. 159 pp.
- Roy, I. (1997). Entry on Alkyl PAHS (Alkyl Homologs of PAHS). *Environmental Contaminants Encyclopedia* (<https://www.nature.nps.gov/water/ecencyclopedia/contents.cfm>).
- Rubio Armendáriz, C., Armendáriz, C.R., Marante, R.Á. & Torre, A.H. De La. (2006). Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en productos de la pesca: revisión. *Revista de Toxicología*, 23(1): 1-6.
- Sander, L.C. & Wise, S.A. (1997). Polycyclic aromatic hydrocarbon structure index. National Institute of Standards and Technology Special Publications, 922: 105 pp.
- Sarkar, M., Acharya, P.K. & Bhattacharya, B. (2003). Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266(1): 28–32.
- Sbarato, V., Sbarato, D., Basan, R., Manzo, P., Emilio, O.J., Campos, M. & Rosa, S.M. (2002). *Análisis y caracterización del material particulado atmosférico*. Córdoba, Argentina. Maestría en Gestión para la Integración Regional y Centro de Información y Documentación Regional, Universidad Nacional de Córdoba. 27 pp.
- Skoog, D.A., Crouch, S.R. & Holler, F.J. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*. México: Cengage Learning Editores. 1064 pp.
- Skoog, D.A., West, D.M. & Holler, F.J. (1997). *Fundamentos de química analítica*. Edición 4. Barcelona: Editorial Reverté. 608 pp.
- Sophocleous, M. 2002. Interactions between groundwater and surface water: the state of the science. *Hydrogeology Journal*, 10(1): 52-67.
- Valderrama, C., Cortina, J.L., Farran, A., Gamisans, X. & Lao, C. (2007). Kinetics of sorption of polyaromatic hydrocarbons onto granular activated carbon and Macronet hyper-cross-linked polymers (MN200). *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(1): 35-46.
- Valderrama, C., Gamisans, X., De Las Heras, X., Farrán, A. & Cortina, J.L. (2008). Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2–3): 386-396.
- Vives, I., Grimalt, J.O. & Guitart, R. (2001). Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y la salud humana. *Apuntes de Ciencia y Tecnología*, 3: 45–51.
- Walker Jr., P.L., Verma, S.K., Rivera-Utrilla, J. & Davis, A. (1988). Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids. *Fuel*, 67(12): 1615-1623.
- Weber, W. J. (1979). *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*, Barcelona: Editorial Reverté: 688 pp.