



Evaluación de dos tipos de adsorbentes para la recuperación de vapores de hidrocarburos generados en Plantel de Recope en Ochoмого

Evaluation of two types of adsorbents for the recovery of hydrocarbon vapors generated at the Recope plant in Ochoмого

Laura Vanessa Quesada Carvajal ¹, Rafael Isaac Amón Pérez ²

Fecha de Recepción: 24 de enero de 2022

Fecha de Aceptación: 04 de julio de 2022

Cómo citar: Quesada-Carvajal., L.V. y Amón-Pérez., R.I. (2022). Evaluación de dos tipos de adsorbentes para la recuperación de vapores de hidrocarburos generados en Plantel de Recope en Ochoмого. *Tecnura*, 26(74), 130-148. <https://doi.org/10.14483/22487638.18256>

Resumen

Contexto: Al cargar el producto en los camiones cisterna, se generan vapores de hidrocarburos emitidos sin tratamiento al medio ambiente. Para evitar estas emisiones, se requiere un sistema que permita retener y recuperar estas sustancias, mediante el uso de un adsorbente capaz de retener los compuestos orgánicos volátiles generados en el patio de carga del plantel de distribución de combustibles en El Alto de Ochoмого, Cartago, Costa Rica.

Método: Se analizó la composición de los vapores desplazados durante la carga de producto limpio, y se comparó la efectividad de remoción y recuperación de dos matrices de adsorbentes: Tenax® TA y Carbotrap® 317, al modificar el método estándar TO 17 de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos.

Resultados: Con Tenax® TA se consiguió un 93,8% de remoción; sin embargo, la mayoría de los compuestos atrapados estaban constituidos por cadenas superiores o iguales a siete átomos de carbono. Los tubos empacados con Carbotrap® 317 removieron un 99,9% de los compuestos de la muestra, reteniendo los compuestos con cadenas inferiores a los siete átomos de carbono de los vapores de gasolina. Las condiciones de acondicionamiento, atrapamiento y desorción del método modificado permitieron al Carbotrap® 317 retener y recuperar exitosamente compuestos similares a los que se están perdiendo durante la carga de los camiones cisterna.

Conclusiones: Las condiciones de acondicionamiento, muestreo y desorción del método modificado permitieron a la matriz Carbotrap® 317 retener y recuperar exitosamente compuestos similares a los que se están perdiendo durante el llenado de los camiones cisterna.

Palabras clave: adsorción, compuestos orgánicos volátiles (COV), Tenax TA, Carbotrap 317, método modificado, Recope.

¹Ingeniera química, especialista en Emisiones Atmosféricas con énfasis en Tratamiento de Gases; máster en Dirección Medioambiental. Docente del Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica.

Email: laura.quesada@itcr.ac.cr

²Químico, especialista en Espectrometría de Masas, gerente general Laboratorio Químico Lambda S.A. San José, Costa Rica.

Email: rafaelamon56@gmail.com

Abstract

Context: When loading the product in the tanker trucks, hydrocarbon vapors are generated and released without treatment into the environment. To avoid these emissions, a system is required to retain and recover these substances through the use of an adsorbent capable of retaining the volatile organic compounds generated in the loading yard of the fuel distribution facility in Alto de Ochomogo, Cartago, Costa Rica

Method: The composition of the displaced vapors was analyzed during the loading of clean product, and the removal and recovery effectiveness of two adsorbent matrices: Tenax® TA and Carbotrap® 317 was compared by modifying the standard method TO 17 of the United States Environmental Protection Agency.

Results: With Tenax® TA, 93.8 % removal was achieved; however, most of the trapped compounds consisted of chains greater than or equal to 7 carbon atoms. The tubes packed with Carbotrap® 317 removed 99.9% of the compounds in the sample, retaining compounds with chains less than 7 carbon atoms from gasoline vapors. The conditioning, entrapment and desorption conditions of the modified method allowed Carbotrap® 317 to successfully retain and recover compounds similar to those that are being lost during tank truck loading.

Conclusions: The conditioning, sampling and desorption conditions of the modified method allowed the Carbotrap® 317 matrix to successfully retain and recover compounds similar to those that are being lost during tank truck loading.

Keywords: Adsorption, Volatile Organic Compounds (VOC), Tenax TA, Carbotrap 317, Modified Method, Recope

Tabla de Contenidos

	Página
Introducción	132
Hidrocarburos	132
Métodos de determinación	133
Matriz de adsorbente	134
Técnicas de análisis	135
Metodología	136
Compuestos químicos	136
Adsorbentes seleccionados	136
Tubos de adsorción	136
Selección de la muestra	138
Método modificado de adsorción	138
Análisis de las muestras	139
Parámetros de desempeño	139
Resultados	139
Desempeño del Tenax TA	139
Desempeño del Carbotrap® 317	142
Conclusiones	144

Financiamiento	144
Referencias	144

INTRODUCCIÓN

La reducción de uso de combustibles fósiles es un compromiso que los países firmantes del Convenio de París han adoptado en su lucha contra el calentamiento global y el cambio climático. Sin embargo, es innegable que sigue siendo una fuente de energía importante en la economía mundial (Luque-Díaz *et al.*, 2020).

En los procesos de transformación y de control de materias primas y fuentes de energía es impostergable implementar mejoras tecnológicas (Arango *et al.*, 2014). La Refinadora Costarricense de Petróleo (Recope) no escapa de esta necesidad, como es la instalación de sistemas de recuperación de vapores de combustibles, en cada uno de los eslabones de la cadena de distribución, desde los planteles de distribución, en las cisternas utilizados, y finalmente en las estaciones de servicio, con el fin de disminuir la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV) a la atmósfera y aumentar la seguridad durante estas operaciones (Quesada *et al.*, 2018).

Las actividades antropogénicas generan entre una séptima a una décima parte de los hidrocarburos totales emitidos a la atmósfera. Cuando se estudia una zona de interés puede estar constituida de una sección urbana, una sección industrial y zona rural con diversas fuentes de emisión naturales y antropogénicas por lo que se pueden encontrar diversos COV (Knobloch *et al.*, 1997, Murphy y Allen, 2005).

La Red de Calidad de aire de la Comunidad de Madrid establece que el ozono troposférico se forma por la reacción entre los COV con la mezcla de óxidos de nitrógeno (NO y NO₂) en presencia de la luz solar. Estos contaminantes son emitidos por automóviles, centrales térmicas, refinerías, procesos industriales diversos, entre otros. Las mayores concentraciones de este compuesto dañino se dan en verano, pues hay mayor luz solar y temperatura (Comunidad de Madrid, 2021). A bajas concentraciones, el ozono puede llegar a generar irritación e inflamación de las vías respiratorias, agravando enfermedades crónicas como asma y bronquitis (WHO, 2006).

Hidrocarburos

De acuerdo con Coava y Tovar, 2009, los COV se pueden clasificar en tres grandes grupos: oxigenados, hidrocarburos, halogenados. Según Flores, 2008 los hidrocarburos se subdividen en aromáticos y alifáticos. Están compuestos por átomos de carbono e hidrógeno y su principal fuente son el petróleo y los gases naturales, así como todos sus derivados. Los átomos de carbono permiten formar largas cadenas unidas por enlaces simples, dobles y triples sin perder la estabilidad, propiedad que ningún otro elemento posee.

En la gasolina se encuentran distintas especies pertenecientes a los tipos de hidrocarburos ya mencionados; algunos de ellos se pueden observar en la figura 1, donde se muestra una cromatografía real de gasolina regular usada en Costa Rica. Entre los compuestos que se detectan están: n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isobutilbenceno, xileno, n-tetradecano, n-pentadecano, benceno, tolueno, ciclohexano, etilbenceno.

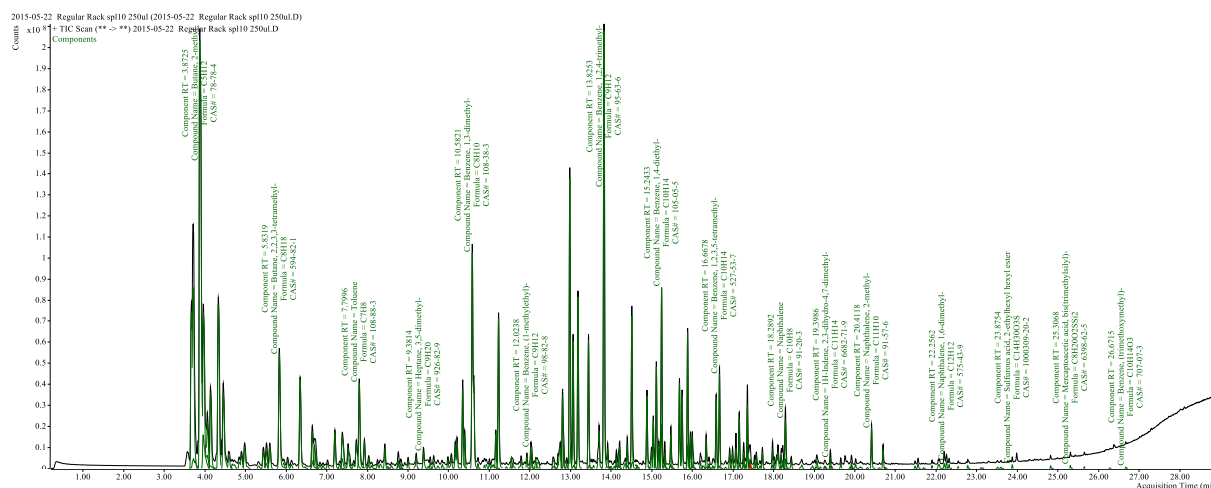


Figura 1. Compuestos orgánicos volátiles presentes en la gasolina sin plomo cromatografía real de gasolina regular usada en Costa Rica

Fuente: elaboración propia.

Los hidrocarburos que contienen entre seis y diez átomos de carbono son los componentes más comunes en combustibles fósiles, sin importar si sean compuestos saturados o no saturados.

Según [Quesada et al., 2018](#), las mayores emisiones de COV en el sitio de estudio se dan durante la carga de gasolina en los tanques cisternas. Los COV emitidos se deben mayoritariamente a la carga y almacenamiento de las gasolinas regular y súper. Las emisiones causadas por la manipulación de otros productos como el diésel y el keroseno se tomaron como despreciables, debido a su baja presión de vapor. Posteriormente durante la investigación realizada por [Hernández Torres, 2016](#) se determinó que en dichas emisiones los compuestos presentes eran de cadenas de hasta once átomos de carbono.

Métodos de determinación

[Cooper y Alley, 2002](#) establecen que la adsorción es un método fisicoquímico donde las moléculas adsorbato son removidas de la corriente gaseosa al transferirse a la superficie sólida del adsorbente. Para el tratamiento de compuestos en fase gaseosa se utiliza adsorción física, donde la molécula del adsorbato es retenida en la superficie del adsorbente por fuerzas electrostáticas débiles, permitiendo que el material pueda ser fácilmente regenerado ([Theodore, 2008](#)). Estos sistemas pueden alcanzar

eficiencias de remoción entre un 95 % y un 98 %, dependiendo de la matriz usada y de las condiciones de trabajo.

Cuando la superficie de la matriz alcanza su capacidad de saturación, los compuestos orgánicos volátiles son desorbidos para liberar el adsorbente. La función del sistema de adsorción es la captura de COV a partir de una concentración diluida y su liberación a una concentración más alta utilizando un gas de inerte de arrastre (CICA, 1999).

Para el diseño de un sistema de recuperación de compuestos a escala industrial es necesario trabajar con un prototipo experimental que permita analizar las variables que afectan el proceso y así establecer las condiciones de operación adecuadas al proceso de estudio.

En la investigación de Núñez, 2008, se afirma que concentraciones de COV tan bajas como varias partes por billón por volumen (ppbv), o bien, tan altas como el 25 % del límite inferior de explosividad (LIE) de la mezcla de compuestos en el flujo de la corriente, pueden ser separadas usando sistemas de adsorción. El LIE es la concentración mínima de gases inflamables en aire, por debajo de la cual la mezcla no es explosiva; para la mayoría de los compuestos orgánicos volátiles el límite inferior de explosividad varía desde 2500 hasta 10 000 ppmv.

Los sistemas de adsorción al aumentar la concentración de estos contaminantes permiten que la recuperación de un COV que puede ser reutilizado en diversas aplicaciones y puede justificar significativamente el costo de controlar la emisión (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2007).

El método TO-17 de la USEPA se basa en la adsorción de un volumen determinado de COV a través de una matriz compactada en un tubo, que luego es desorbido térmicamente y analizado mediante espectrometría de masas. Dicho método está enfocado en el monitoreo de contaminantes presentes en el aire ambiente a una concentración de 0,5 ppbv a 25 ppbv y no es específico para algún grupo de COV (USEPA, 1999).

El muestreo mediante tubos rellenos de adsorbente es de bajo costo, fácil manejo y también permite muestrear un volumen grande. Gracias a la amplia gama de adsorbentes disponibles en el mercado con este método es posible muestrear un gran ámbito de compuestos a temperatura ambiente, tanto polares como no polares. Una de las desventajas de esta técnica es su dificultad para capturar compuestos muy volátiles de dos o menos átomos de carbono. Para capturar estos es necesario algún adsorbente específico o bien una mayor concentración de la matriz dentro del tubo. Además, es necesario precondicionar la matriz antes de su uso (Dettmer y Engewald, 2002).

Matriz de adsorbente

Debido a la versatilidad que presentan a la hora de muestrear COV en aire ambiente los adsorbentes de carbono más utilizados son Tenax®, los tamices moleculares y el carbón grafitizado. Tanto el Tenax® como el Carbotrap® (tamiz molecular comercial) son convenientes para muestrear compuestos orgánicos no polares debido a la facilidad que presentan para recuperar los compues-

tos adsorbidos; sin embargo, el Carbotrap® sufre grandes pérdidas al usarse con compuestos más reactivos, como terpenos, aldehídos o acrilatos (De Bortoli *et al.*, 1992).

Los carbones grafitizados de alta pureza como el Carbotrap® tienen la capacidad de adsorber un amplio rango de contaminantes orgánicos presentes en el aire. Según Kiselev y Yashin, 1969, este tipo de matriz no posee iones en su superficie ni grupos funcionales activos. Toda la superficie está disponible para interacciones que dependen solamente de las fuerzas de dispersión; en contraste con otro tipo de resinas comerciales, como el Tenax GC y el Amberlite® XAD®, que poseen cargas superficiales para interacciones solamente entre tipos específicos de adsorbentes y adsorbatos (Atkins, 1982).

Las resinas de Carbotrap® son hidrofóbicas, por lo que su rendimiento no es afectado por la humedad presente, son libres de contaminantes y no son susceptibles a desorción mediante solvente. Sus máximas condiciones de desorción térmica son 350 °C y 2 minutos de tiempo de migración, determinadas por el fabricante (Supelco Analytical, 1986).

Los carbones grafitizados como el Carbotrap® presentan una gran capacidad adsorbente para moléculas lineales y cíclicas gracias a sus propiedades únicas de área superficial (100 m²/g) y carga superficial deslocalizada. La combinación de estos factores hace que se incremente la interacción entre los analitos y la resina adsorbente; además, aumenta el porcentaje de recuperación del adsorbato comparado con otras matrices de carbón activado (Supelco Analytical, 1986)

Técnicas de análisis

Antes de poder analizar la muestra extraída se debe desorber el tubo o cartucho que contenga la matriz con los COV retenidos, por desorción térmica bajo flujo de un gas inerte. En este proceso se hace pasar un flujo de gas nitrógeno en sentido opuesto a la dirección del flujo de muestreo, a través del tubo relleno de adsorbente a una temperatura de trabajo que permita que se desorban los COV en una única desorción. La técnica presenta ventajas porque el tratamiento de muestra antes del análisis es mínima, y se aumenta la sensibilidad, debido a que no se requiere diluir la muestra (Demeestere *et al.*, 2008).

En el método de *headspace* se desorbe una fracción de la matriz con el fin de analizar solamente los compuestos de interés, generando un cromatograma de una manera más rápida, fácil y limpia. En este método la matriz es almacenada y calentada en un vial, la fracción más volátil de los compuestos atrapados son vaporizados y las moléculas más pesadas no son liberadas (Tipler, 2014).

La espectroscopia de masas y la cromatografía de gases (GC) combinada con diversos tipos de detectores son las técnicas de análisis más usadas para la determinación de COV (Badjagbo *et al.*, 2007).

En el presente trabajo se pretende desarrollar una metodología para determinar cuál adsorbente –Tenax® o Carbotrap®– funciona mejor en retener y recuperar exitosamente compuestos similares a los que se están perdiendo durante la carga de los camiones cisterna.

METODOLOGÍA

Compuestos químicos

Todos los reactivos que se usaron fueron de grado analítico. El gas inerte utilizado fue nitrógeno ultrapuro (99,9%) comprimido. Se utilizó gasolina comercial como estándar interno como para el análisis de los COV. Tubos de polietileno (11,5 cm × 0,4 cm DI), lana de fibra de vidrio silanizada ([Supelco Analytical, 1986](#)).

Adsorbentes seleccionados

Los adsorbentes se eligieron siguiendo la guía para la selección de adsorbentes del método TO-17 ([USEPA, 1999](#)) y el análisis previo de la gasolina donde se determinó la composición de hidrocarburos presente. Carbotrap™ B, Carbotrap™ C y Carboxen™ 1000 (Carbotrap™ 317) junto al Tenax® TA son las matrices que, acorde a su baja susceptibilidad al agua, baja formación de interferencias, rango de analitos que pueden atrapar y tamaño de malla, son ideales para este método. La tabla 1 resume las características de las matrices seleccionadas.

Tabla 1. Características de las matrices escogidas según método TO-17 de la EPA

	Rango de analitos	Máxima Temperatura(°C)	Área específica superficial (m ² /g)	Malla	Hidrofóbico
Tenax® TA	C ₇ -C ₂₆	350	35	60/80	Sí
Carbotrap™ B	C ₅ -C ₁₄	>400	100	20/40	Sí
Carbotrap™ C	C ₈ -C ₂₀	>400	12	20/40	Sí
Carboxen 1000	C ₂ -C ₅	400	800	60/80	No

Fuente: adaptado de [USEPA, 1999](#).

Tubos de adsorción

Se utilizaron cinco tubos con adsorbente de cada matriz dos empacados comercialmente como blancos y tres fabricados, mediante los procedimientos descritos a continuación.

Los tubos de vidrio (11,5 cm × 0,4 cm DI) ([Supelco Analytical, 1986](#)) fueron preconditionados a 330 °C con un flujo de gas inerte de 100 ml/min por 4 horas. Los tubos con Tenax® TA contenían 62 mm de adsorbente, para que tuvieran la misma cantidad que aquella en los tubos de Tenax® TA comerciales ([Molina, 2017](#)). Un diagrama un tubo comercial se muestra en la figura 2.

Tubo de vidrio

Volumen Total $\approx 3,6$ mL ($0,221$ pulg³)

Capacidad del Adsorbente ≈ 167 - 835 mg



Figura 2. Dimensiones estándar del tubo de vidrio con la matriz de Tenax® TA

Fuente: adaptado de [USEPA, 1999](#).

Los tubos de Carbotrap® 317 se rellenaron con 13 mm de Carbo-pack™ C, 25 mm de Carbo-pack™ B y 13 mm de Carboxen™ 1000; cada adsorbente se separó con 3 mm de lana de fibra vidrio silanizada. Un diagrama de un tubo multiadsorbente se muestra en la figura 3.

Tubo de vidrio

Volumen Total $\approx 3,6$ mL ($0,221$ pulg³)

Capacidad del Adsorbente ≈ 167 - 835 mg

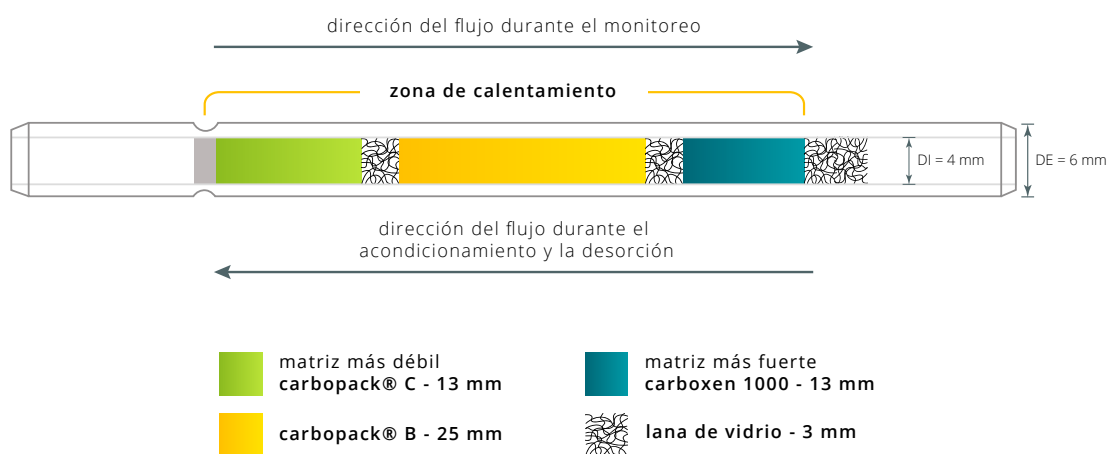


Figura 3. Dimensiones del tubo de vidrio con matrices múltiples

Fuente: adaptado de [Brown \(2013\)](#).

El proceso de acondicionamiento de los tubos con adsorbentes nuevos se realizó a 185 °C y un flujo de gas inerte de 100 ml/min por 2 horas (Supelco Analytical, 1997). Seguidamente, los tubos se colocaron dentro de la estufa por 2 horas y posteriormente, a cada tubo por separado, se expuso a nitrógeno ultrapuro por un periodo de 2 a 3 minutos a flujo constante. Los tubos fueron sellados y guardados en un recipiente opaco para evitar su contaminación.

Selección de la muestra

El análisis y la comparación de los cromatogramas obtenidos usando muestras líquidas y gaseosas de las gasolinas expendidas por Recope en el Plantel del Alto, permitió determinar que los compuestos esperados en las muestras poseen un rango de entre 4 y 11 carbonos.

Método modificado de adsorción

El muestreo se realizó en un sistema cerrado, a temperatura y presión ambiental. En la figura 4, se observa el esquema del tren de muestreo.



Figura 4. Esquema del tren de muestreo

Fuente: tomado de Molina, 2017.

Las bolsas Tedlar se acondicionaron con el gas portador, para evitar interferencias. Posteriormente se rellenaron con 960 ml de N₂ y 16 µl de cada tipo de gasolina (súper y regular). De acuerdo con Harper, 1993, el procedimiento NIOSH, 1977 y el procedimiento OSHA (1985) para determinar los volúmenes de ruptura en tubos de muestreo con adsorbentes a presión atmosférica, se debe utilizar el triple del límite de exposición permitido (PEL, por su sigla en inglés) de los analitos. En el caso de las gasolinas, su valor reportado es de 300 ppm (INSHT, 2016, PEMEX, 1998) por lo que utilizaron 900 ppm para calcular el volumen de gasolina reportado.

Las condiciones de muestreo para el sistema de adsorción con la matriz Tenax® TA fueron las siguientes; presión de 8,85 hPa, temperatura promedio de 26,2 °C, flujo promedio de 40 ml/min y un tiempo de muestreo promedio de 1337 s. El volumen de ruptura determinado matriz con Tenax® TA fue de 1,14 L de mezcla.

Las condiciones de muestreo para el sistema de adsorción con la matriz de Carbotrap® 317 fueron las siguientes: presión 8,85 hPa, temperatura promedio de 26,3 °C, flujo promedio de 40 ml/min y un tiempo de muestreo promedio de 1273 s. El volumen de ruptura en Carbotrap® 317 fue de 1,14

L de mezcla. En ambos casos no se superó el volumen de ruptura teórico, lo que asegura que no se alcance el punto de ruptura bajo las condiciones de muestreo utilizadas (Molina, 2017, Harper, 1993).

Análisis de las muestras

El equipo utilizado para el análisis de las muestras fue un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (Agilent Technologies 7000C GC/MS Triple Quad). Para el análisis se usó como estándar una muestra de 9 mg de gasolina, almacenada en una bolsa Tedlar, y los datos de área obtenidos de los compuestos diluidos en la bolsa fueron corregidos e interpolados a sus valores en matriz adsorbente sólida para obtener las masas absolutas de los compuestos presentes en la gasolina bajo estudio, correspondientes a las muestras trabajadas en este experimento.

Los datos se obtuvieron para 9 de los 10 tubos muestreados; ya que el tubo comercial n.º 1 de Tenax se contaminó y no pudo ser analizado. Las muestras se corrieron en serie para mejorar la reproducibilidad del análisis al mantener las condiciones ambientales similares.

La temperatura de desorción recomendada por el método TO 17 para el Tenax® TA es de 300 °C y 325 °C para los componentes del Carbotrap 317; sin embargo, en este trabajo, se buscó capturar y recuperar la fracción más volátil de los vapores de gasolina; por tanto, ambas matrices se desorben a 150 °C, suministrando la energía suficiente para lograr romper las fuerzas interparticulares formadas entre los compuestos con mayor volatilidad y el lecho adsorbente.

Parámetros de desempeño

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos realizados se compararon a partir de la capacidad de remoción y recuperación conseguidas. La capacidad de remoción es el porcentaje que se logró retener con cada matriz de adsorción, y se determinó comparando la concentración absoluta de muestra que se encontrara en el efluente (bolsa Tedlar al final del tren de muestreo), con la concentración inicial inyectada. La capacidad de recuperación se calculó al comparar la concentración absoluta que se logró desorber de cada tubo con la concentración inicial total inyectada en cada ensayo.

RESULTADOS

Desempeño del Tenax TA

En la tabla 2 se recopilan los datos obtenidos para cada tubo de Tenax® TA y su respectiva bolsa de control colocada al final del tren de muestreo.

Los datos recuperados de los 4 tubos analizados muestran que se logró recuperar un promedio de 9,1 % de la masa total inicial (23 578 µg absolutos) bajo las condiciones de análisis. Dicho porcentaje de recuperación se puede atribuir a la compactación de las matrices dentro de los tubos, ya que aumenta la resistencia a la liberación de compuestos a la temperatura de desorción aplicada. En las

Tabla 2. Datos recuperados de los ensayos con Tenax TA

Muestra Número	Tubos empacados		Bolsas Tedlar	
	Tiempo de retención (s)	Concentración desorbida (µg absolutos)	Tiempo de retención (s)	Concentración (µg absolutos)
1	324	1781,98	195	1050,28
2	359	2023,85	194	1315,57
3	323	2536,63	176	1137,71
5	358	2265,42	196	2316,84

bolsas se encontró un promedio de 6,2 %, lo que corresponde a la concentración media de COV en el efluente del tren de muestreo; y, por consiguiente, la masa promedio total adsorbida fue de un 93,8 %.

Mediante los cromatogramas obtenidos para cada tubo de Tenax® TA se identificaron los compuestos liberados con los tiempos de retención respectivos. Con esta información se determinó que los puntos de ebullición y presiones de vapor de los compuestos recuperados fueron inferiores a 144 °C y superiores a 0,7 kPa (en condiciones de 20 °C).

Como se observa en la tabla 1, el Tenax® TA está diseñado para atrapar compuestos orgánicos volátiles cuyas estructuras químicas posean entre 7 y 26 átomos de carbono y una volatilidad media. En la figura 5 se muestran los porcentajes de compuestos atrapados y liberados en los tubos de esta matriz bajo las condiciones de desorción, catalogados según el número de carbonos que posean.

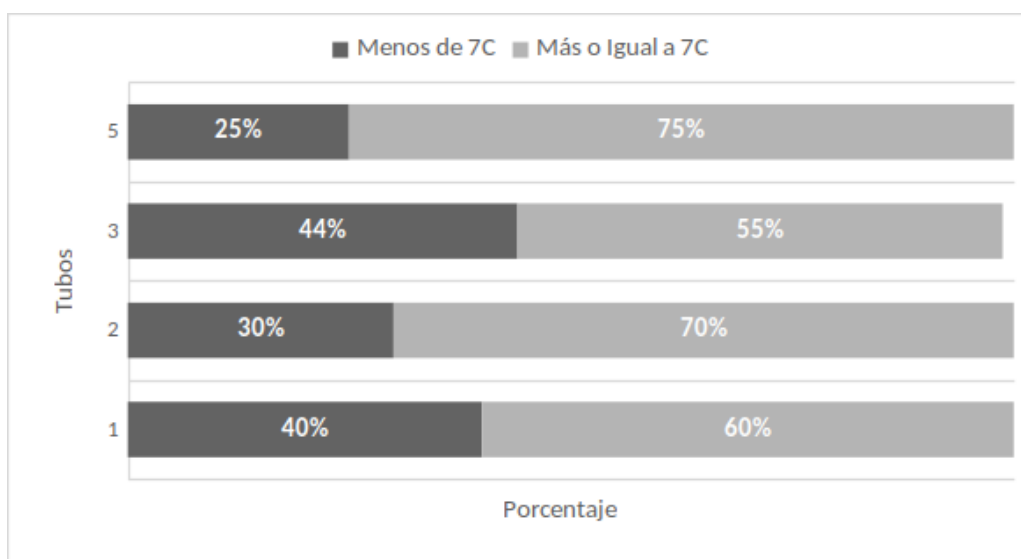


Figura 5. Porcentaje de compuestos atrapados en Tenax® TA según su número de carbonos

Fuente: elaboración propia.

En la figura 5 se observa como en todos los tubos muestreados, la matriz se comportó según lo que la teoría dicta; ya que el Tenax® TA tuvo una mayor afinidad a capturar compuestos superiores a los 7 carbonos. El rango de los compuestos liberados fue de masas molares desde 40 g/mol hasta 268 g/mol, para compuestos desde 3 hasta 15 carbonos.

La figura 6 muestra que en las bolsas Tedlar de control correspondientes a los tubos de Tenax® TA se encontró un mayor porcentaje de compuestos con menos de 7 carbonos en relación con cada tubo adsorbente. Cabe recalcar que los compuestos detectados en las bolsas Tedlar fueron los que lograron superar la matriz de Tenax TA; es decir, estos contaminantes no fueron retenidos y liberados, sino que fueron parte del efluente.

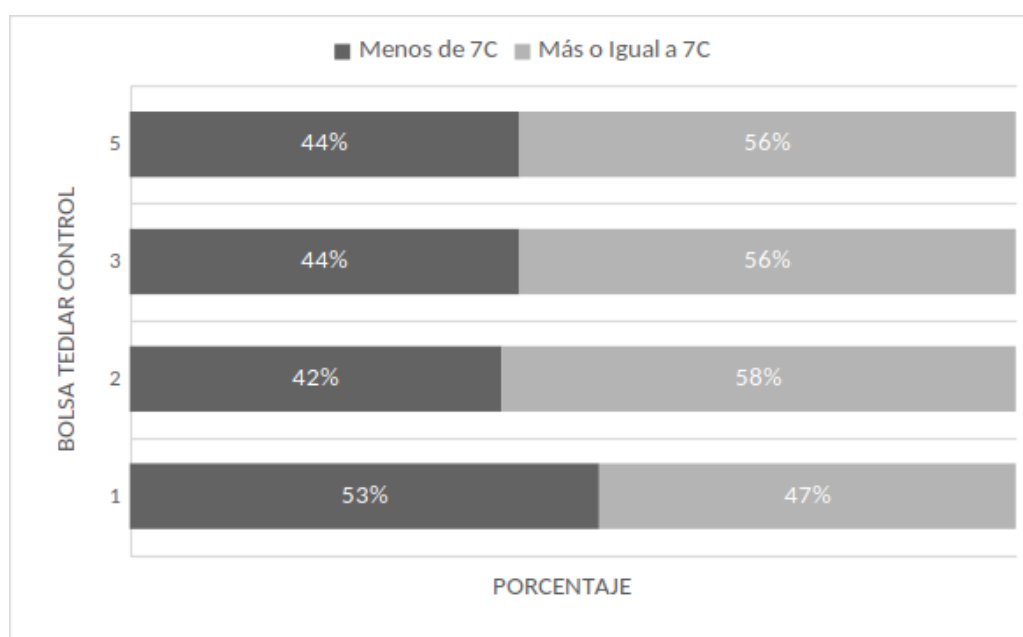


Figura 6. Porcentaje de compuestos encontrados en las bolsas Tedlar después de los tubos con Tenax® TA

Fuente: elaboración propia.

La figura 6 demuestra que el Tenax® TA tiene una clara deficiencia a la hora de retener COV de cadena corta a pesar de que se haya empleado un sistema cerrado y evitando las posibles interferencias.

En síntesis, los ensayos con esta matriz consiguieron un 93,8% de remoción; sin embargo, la mayoría de los compuestos atrapados son constituidos por cadenas superiores o iguales a 7 átomos de carbono. Los compuestos más volátiles lograron pasar a través de los poros (ver en figura 6) donde se observa cómo la minoría de los compuestos liberados por los tubos fueron de cadena corta. Por lo anterior, la matriz de Tenax® TA no es apta para el fin de este proyecto, pues la fracción más volátil no está siendo retenida eficientemente (De Bortoli *et al.*, 1992, Baya y Siskos, 1996).

Desempeño del Carbotrap® 317

En la tabla 3, se observan las concentraciones sustraídas de gasolina en cada uno de los tubos de Carbotrap; asimismo, se muestra la concentración detectada en cada una de las bolsas Tedlar colocadas al final del tren de muestreo, es decir, la concentración en el efluente.

Tabla 3. Datos recuperados de los ensayos con Carbotrap® 317

Muestra Número	Tubos empacados		Bolsas Tedlar	
	Tiempo de retención Número (s)	Concentración desorbida (µg absolutos)	Tiempo de retención (s)	Concentración (µg absolutos)
1	190	1422,15	1200	0,00
2	188	1382,54	134	0,70
3	229	783,81	1200	0,00
4	189	953,13	1200	0,00
5	228	1100,01	1200	0,00

En la tabla 3, se observa que la masa recuperada, en promedio, de los tubos es mucho menor a la masa inicial inyectada al tren de muestreo para cada prueba (23 578 µg); ya que se logró liberar un 4,8 % en promedio, bajo las condiciones de análisis. La matriz absorbió prácticamente la totalidad de la muestra. Durante el desarrollo de esta prueba, se inyectó la muestra de gasolina líquida a la bolsa Tedlar, que se volatilizó instantáneamente al ser un volumen muy bajo; por lo que las muestras estudiadas representan la totalidad de los compuestos en el combustible y no a la fracción más volátil que se busca recuperar. Por esta causa, se ajustaron las condiciones de desorción del método para buscar recuperar solamente los compuestos con la mayor presión de vapor; en la figura 7 se muestra el porcentaje de compuestos recuperados según su tamaño en cada tubo muestreado.

En la figura 7 se observa que la mayoría de compuestos liberados fueron de cadena corta, esto se debe a que esta matriz forma interacciones muy fuertes con los compuestos que adsorbe, lo que dificulta la recuperación de los compuestos atrapados. Los COV liberados corresponden a aquellos con la mayor presión de vapor, ya que, a una temperatura de desorción de 150 °C, fueron los primeros y únicos compuestos cuyas fuerzas electrostáticas con la matriz pudieron ser superadas.

El hecho de que se haya atrapado y recuperado una cantidad importante de moléculas de cadena corta es debido a la presencia del Carboxen® 1000, cuyo propósito es atrapar compuestos desde 2 hasta 5 carbonos según el fabricante (ver tabla 1).

La capacidad adsorbativa del Carbotrap se atribuye a las fuerzas de dispersión de London que surgen entre moléculas no polares, en las que pueden aparecer dipolos instantáneos y su intensidad

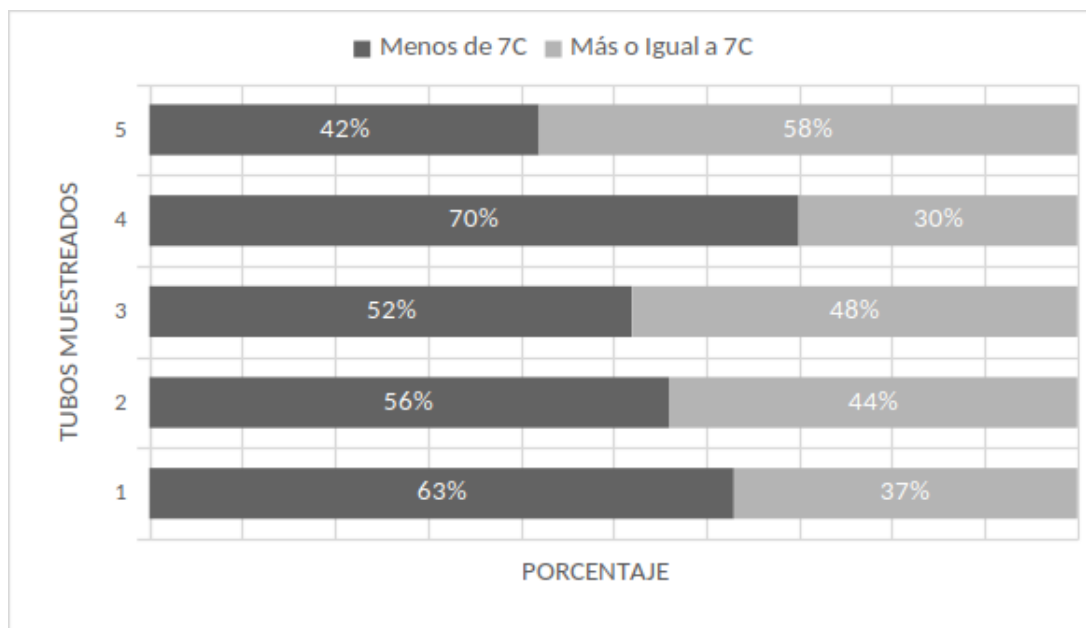


Figura 7. Porcentaje de compuestos liberados del Carbotrap® 317, según su número de carbonos

Fuente: elaboración propia.

aumenta entre mayor sea el tamaño de la molécula, ya que los dipolos se pueden producir con más facilidad. Debido a esto, se logró disminuir la recuperación de compuestos de mayor tamaño.

Los compuestos liberados detectados en los cromatogramas variaron desde 1 hasta 15 carbonos, con masas dentro de un rango que abarca moléculas con masas molares de entre 56 g/mol hasta 268 g/mol. Las señales recibidas durante la cromatografía se dieron en un tiempo menor a los 4 minutos; en la figura 4 se observa cómo en el estudio de [Hernández Torres, 2016](#), la mayoría de compuestos más volátiles se liberaron también durante los primeros cuatro minutos. Esto se atribuye a que la naturaleza adsorbente de esta matriz no permite la liberación de compuestos más grandes a los liberados durante el análisis de 20 minutos a 150 °C. No se detectaron compuestos con puntos de ebullición que superaran los 110 °C ni con presiones de vapor menores a los 3,8 kPa (en condiciones de 20 °C).

No se percibieron pérdidas o reacciones dentro de la matriz ya que autores como [Shirey et al., 1991](#) y el mismo fabricante ([Supelco Analytical, 1986](#)) han reportado que, en condiciones de temperatura ambiente, el Carbotrap tiende a reaccionar solamente con compuestos bromoalcanos, y estos no están presentes en la gasolina usada como muestra. Asimismo, la humedad no es un factor de interferencia, a pesar de que el Carboxen 1000 sea una matriz hidrofílica; ya que el Carbotrap C y B al ser hidrofóbicos y estar colocados antes bloquean la humedad presente ([USEPA, 1999](#)).

Los resultados obtenidos se asemejan a lo esperado según la literatura, ya que los compuestos con 5 carbonos o menos fueron atrapados por el Carboxen 1000 y los compuestos de 6 carbonos en adelante quedaron retenidos por el Carbotrap B y el Carbotrap C. Al no superar la temperatura má-

xima de exposición de 400 °C, determinada por el fabricante, y al usar una temperatura de desorción menor a la estipulada por el método estándar (325 °C), se recuperó una importante fracción de los COV que actualmente se escapan sin ser tratados en el Plantel de El Alto.

En resumen, esta matriz logró un 99,9 % de remoción, a diferencia del Tenax TA, el Carbotrap® 317 retuvo los compuestos más volátiles de los vapores de la gasolina gracias a su especificidad (Baya y Siskos, 1996, De Bortoli *et al.*, 1992, Supelco Analytical, 1986). Las condiciones de desorción permitieron recuperar los contaminantes más volátiles que antes se estaban perdiendo.

CONCLUSIONES

Los parámetros del método modificado permitieron recuperar la fracción más volátil de la muestra, similar a la que se emite durante la carga de combustibles en el Plantel de El Alto de Ochomogo. Las señales de retención en los cromatogramas obtenidos para compuestos liberados bajo las condiciones de desorción con el Carbotrap® 317 son similares a las señales detectadas en análisis de COV en estudios realizados anteriormente en el mismo lugar.

Los ensayos con Tenax® TA consiguieron un 93,8 % de remoción, los tubos empacados con Carbotrap® 317 aumentaron dicho porcentaje a un 99,9 % de los compuestos de la masa inicial inyectada. Para los fines de este proyecto, el uso de la matriz adsorbente de Tenax® TA no es recomendable debido a que la retención de los vapores de gasolina fue deficiente para los compuestos más volátiles de la muestra. Esto no posibilitaría un tratamiento óptimo a las emisiones de interés. El Carbotrap® 317 es el adsorbente ideal para la captura de los compuestos orgánicos más volátiles presentes en los vapores de gasolina, ya que retuvo y liberó dichos compuestos bajo las condiciones de desorción. Para aumentar la recuperación de compuestos de cadena corta se deben realizar nuevos análisis que prueben distintas temperaturas de desorción, utilizando como muestra solamente los vapores de gasolina provenientes de los cargaderos.

FINANCIAMIENTO

Los resultados presentados en este artículo forman parte del proyecto de investigación y desarrollo denominado “Diseño de un sistema de control de pérdidas de COV para reducir el impacto ambiental de las emisiones fugitivas en los patios de trasiego del Plantel de Recope Ochomogo”, financiado por la Refinería Costarricense de Petróleo (Recope) y el Instituto Tecnológico de Costa Rica (TEC). Los autores agradecen a todas las personas u organizaciones que colaboraron de alguna manera para el desarrollo de este proyecto.

REFERENCIAS

- [Arango *et al.*, 2014] Arango G., J., Sierra V., F. E. y Silva L., V. (2014). Análisis exploratorio de investigaciones sobre los motores de combustión interna que trabajan con biogás. *Tecnura*, 18(39), 152-164. <https://doi.org/10.14483/udistrital.jour.tecnura.2014.1.a11> ↑Ver página 132
- [Atkins, 1982] Atkins, P. (1982). *Physical chemistry*. 2.^a ed. W.H. Freeman & Co. ↑Ver página 135
- [Badjagbo *et al.*, 2007] Badjagbo, K., Moore, S. y Sauv e, S. (2007). Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26, 931-940. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.07.004> ↑Ver página 135
- [Baya y Siskos, 1996] Baya, M. y Siskos, P. (1996). Evaluation of adsorbent CMS and comparison with Tenax TA for the sampling of volatile organic compounds in indoor and outdoor air by breakthrough measurements. *The Analyst*, 3, 303-307. <https://doi.org/10.1039/an9962100303> ↑Ver página 141, 144
- [Brown (2013)] Brown, J. (2013). *Choosing the right adsorbent for your thermal desorption gas chromatography applications*. Sigma-Aldrich Co. ↑Ver página 137
- [CICA, 1999] Centro de Información sobre Contaminación de Aire (CICA). (1999). *Seleccionando un sistema de adsorción para COV's: ¿Carbón, zeolita, o polímeros?* <https://www3.epa.gov/ttnca1/cica/files/fadsorbs.pdf> ↑Ver página 134
- [Coava y Tovar, 2009] Coava, J. C. y Tovar, U. D. J. (2009). *Caracterización de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) por cromatografía de alta velocidad* [Tesis de grado]. Universidad Nacional de Colombia. ↑Ver página 132
- [Comunidad de Madrid, 2021] Comunidad de Madrid. (2021). *Calidad del aire y salud*. <https://www.comunidad.madrid/servicios/salud/calidad-aire-salud#ozono-o3> ↑Ver página 132
- [Cooper y Alley, 2002] Cooper, D. y Alley, F. (2002). *Air pollution control*. 3.^a ed. Waveland Press. ↑Ver página 133
- [De Bortoli *et al.*, 1992] De Bortoli, M., Knoppel, H., Pecchio, E., Schauenburg, H. y Vissers, H. (1992). Comparison of Tenax and Carbotrap for VOC sampling in indoor air. *Indoor Air*, 2, 216-224. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1992.00004.x> ↑Ver página 135, 141, 144
- [Demeestere *et al.*, 2008] Demeestere, K., Dewulf, J., De Roo, K., De Wispelaere, P. y Van Langenhove, H. (2008). Quality control in quantification of volatile organic compounds analysed by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1186, 348-357. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.036> ↑Ver página 135

- [Dettmer y Engewald, 2002] Dettmer, K. y Engewald, W. (2002). Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373, 490-500. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1352-5> ↑Ver página 134
- [Flores, 2008] Flores, R. (2008). *Hidrocarburos alifáticos*. <https://repositoriodigital.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/15211/7/NOMENCLATURA.pdf> ↑Ver página 132
- [Harper, 1993] Harper, M. (1993). Evaluation of solid sorbent sampling methods by breakthrough volume studies. *Annals of Occupational Hygiene*, 37(1), 65-88. ↑Ver página 138, 139
- [Hernández Torres, 2016] Hernández Torres, H. (12 de abril de 2016). *Diagnóstico de los requerimientos para la carga ventral en los camiones cisterna de producto limpio y modelación de las emisiones fugitivas generadas en el patio de carga del plantel Recope El Alto* [Trabajo de grado]. Repositorio Institucional del Tecnológico de Costa Rica. <https://repositoriotec.tec.ac.cr/browse?type=author&value=Hern%C3%A1ndez-Torres%2C+Hazel+Mar%C3%ADa> ↑Ver página 133, 143
- [INSHT, 2016] Instituto de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). (2016). *Límites de exposición profesional para agente químicos en España*. <https://www.insst.es/documents/94886/188493/L%C3%ADmite+de+exposici%C3%B3n+profesional+para+agentes+qu%C3%ADmicos+2016> ↑Ver página 138
- [Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2007] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2007). *Métodos de control para emisiones de compuestos orgánicos volátiles por fuentes fijas*. <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/396/metodos.html> ↑Ver página 134
- [Kiselev y Yashin, 1969] Kiselev, A. V. y Yashin, Y. I. (1969). *Gas adsorption chromatography*. Plenum Press. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6503-5> ↑Ver página 135
- [Knobloch *et al.*, 1997] Knobloch, Th., Asperger, A., Engewald, W. (1997). Volatile organic compounds in urban atmospheres: Long-term measurements of ambient air concentrations in differently loaded regions of Leipzig. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 359, 189-197. <https://doi.org/10.1007/s002160050558> ↑Ver página 132
- [Luque-Díaz *et al.*, 2020] Luque-Díaz., G. Y., Ramírez-Salinas., L. C. y Ruíz-Ochoa, M.A. (2020). Técnicas difusas para la evaluación de impactos ambientales en el transporte de hidrocarburos en Colombia. *Tecnura*, 24(64), 48-65. <https://doi.org/10.14483/22487638.15762> ↑Ver página 132
- [Molina, 2017] Molina, F. (2017). Evaluación de un método modificado de adsorción para el control de pérdidas de compuestos orgánicos volátiles para reducir el impacto ambiental de las emisiones fugitivas generadas en los patios de trasiego del plantel de Recope en Ochomogo: [Trabajo de

- grado confidencial]. Repositorio Institucional del Instituto Tecnológico de Costa Rica. ↑Ver página 136, 138, 139
- [Murphy y Allen, 2005] Murphy, C. F. y Allen, D. T. (2005). Hydrocarbon emissions from industrial release events in the Houston-Galveston area and their impact on ozone formation. *Atmospheric Environment*, 39, 3785-3798. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.02.051> ↑Ver página 132
- [NIOSH, 1977] National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). (1977). *NIOSH Manual of analytical methods*. 2.^a ed. Department of Health, Education and Welfare. ↑Ver página 138
- [Núñez, 2008] Núñez, C. (2008). *VOC's: Sources, definitions, and considerations for recovery*. EPA NRMRL. ↑Ver página 134
- [OSHA, 1985] Occupational Safety & Health Administration (OSHA). (1985). *OSHA Analytical Methods Manual*. OSHA Analytical Laboratory. ↑Ver página
- [PEMEX, 1998] PEMEX. (1998). *Hoja de datos de seguridad HDSS: PR-107/2010*. www.pemex.com/comercializacion/productos/HDS/refinados/HDSS-107%20Pemex%20Magna.pdf ↑Ver página 138
- [Quesada *et al.*, 2018] Quesada C., L. V., Pino G., M. y Elizondo H., R. (2018). Estimación emisiones de compuestos orgánicos volátiles, plantel de distribución de combustibles Recope, el alto de Ocho-mogo, Cartago, Costa Rica. *Tecnura*, 22(55), 25-33. <https://doi.org/10.14483/22487638.12543> ↑Ver página 132, 133
- [Shirey *et al.*, 1991] Shirey, R. E., Hazard, S. y Cole, S. B. (4-7 de marzo de 1991). *A systematic comparison of trap adsorbents for analyses of volatile organics in drinking water and waste water*. Pittsburgh Conference. ↑Ver página 143
- [Supelco Analytical, 1986] Supelco Analytical. (1986). *Carbotrap carbon black: An excellent adsorbent for solvent or thermal desorption/GC analyses of airborne organic compounds*. www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/marketing/global/documents/183/163/4501.pdf ↑Ver página 135, 136, 143, 144
- [Supelco Analytical, 1997] Supelco Analytical. (1997). *Dynatherm thermal desorption sampling tubes datasheet*. ↑Ver página 138
- [Theodore, 2008] Theodore, L. (2008). *Air pollution control equipment calculations*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9780470255773> ↑Ver página 133
- [Tipler, 2014] Tipler, A. (2014). *An introduction to headspace sampling in gas chromatography*. PerkinElmer, Inc. ↑Ver página 135

[USEPA, 1999] United States Environmental Protection Agency (USEPA). (1999). Method TO-17: *Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes*. www.epa.gov/sites/default/files/2019-11/documents/to-17r.pdf ↑Ver página 134, 136, 137, 143

[WHO, 2006] World Health Organization (WHO). (2006). *Air quality guidelines for Europe. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide*. The regional Office for Europe. www.euro.who.int/InformationSources/Publications/Catalogue/2007323_1 ↑Ver página 132

