

205



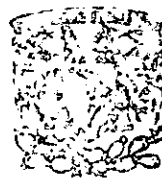
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Sistemas de Carbón Activado Asistidos Biológicamente  
para la eliminación de contaminantes del agua:  
Estado del arte**

**TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA  
P R E S E N T A:  
DORIS CECILIA SILVERA ARAÚZ**



CIUDAD UNIVERSITARIA, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

296084

2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**Jurado Asignado:**

<b>Presidente</b>	<b>Prof. Rodolfo Torres Barrera</b>
<b>Vocal</b>	<b>Prof. Hilda Calderón Villagómez</b>
<b>Secretario</b>	<b>Prof. Alfonso Durán Moreno</b>
<b>1er Suplente</b>	<b>Prof. Landy Irene Ramírez Burgos</b>
<b>2do. Suplente</b>	<b>Prof. José Sabino Sámano Castillo</b>


**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental,  
Facultad de Química, UNAM**

**Sustentante:**

  
**Doris Cecilia Silvera Araúz**

**Asesor del tema:**

  
**Dr. Alfonso Durán Moreno**



## DEDICATORIAS

*A LA MEMORIA DE AQUELLAS PERSONAS QUE  
AÚN VIVEN EN MI CORAZÓN.....*

*LEFTY A. SILVERA BARTOLÍ,*

*MARITZA A. SILVERA LINARES*

*Y JULIO ARAÚZ CASTILLO*

*A MI MADRE*

*QUIEN HA SIDO UN EJEMPLO VIVO DE LUCHA, SACRIFICIO Y  
PERSEVERANCIA, A TI QUE HAS ESTADO A MI LADO DE LA  
MANERA MÁS SINGULAR Y HAS CUIDADO DE MI EN LO  
ESPIRITUAL*

*GRACIAS MIMA..*

*TE QUIERO*



## *A MIS HERMANOS*

*POR APOYARME Y ENSEÑARME EL VALOR DE LA VIDA .  
DE CADA UNO DE USTEDES HE APRENDIDO MUCHAS COSAS  
HERMOSAS Y NUEVAS, GRACIAS POR SER COMO UNOS PADRES  
PARA MI.*

*LOS QUIERO A TODOS*

## *A MIS ABUELOS*

*ESPECIALMENTE LE DEDICO MI TESIS HA ESAS DOS PERSONAS  
TAN LINDAS Y HERMOSAS: CHILITA Y JULIO  
GRACIAS POR CUIDARME TANTO.*

*LOS QUIERO MUCHÍSIMO.*



*A CHRISTIAN POR ESTAR CONMIGO TODO ESTE TIEMPO Y  
GANARSE TODO MI AMOR Y RESPETO*

*A MIS AMIGOS Y AMIGAS  
POR SER TAN ALEGRES Y ORIGINALES. ESPECIALMENTE A LAS  
MISMAS CHOLAS H.. QUIENES HAN COMPARTIDO MOMENTOS  
MUY ESPECIAL ES Y AVENTURAS TAN DIVERTIDAS.*



## *AGRADECIMIENTOS*

*A DIOS POR GUIAR MIS PASOS Y CUIDAR DE MI A  
LO LARGO DE MIS ESTUDIOS*

*A LA MÁXIMA CASA DE ESTUDIOS (UNAM) POR DARMÉ  
LA OPORTUNIDAD DE REALIZARME COMO  
PROFESIONISTA Y PERMITIRME CULMINAR UN  
PROPÓSITO MÁS EN MI VIDA*

*AL DR. ALFONSO DURAN MORENO QUIEN ME APOYO  
INCONDICIONALMENTE EN LA REALIZACIÓN DE ESTE  
TRABAJO MONOGRÁFICO Y ADEMÁS POR SER UN GRAN  
MAESTRO Y AMIGO.*

*GRACIAS POR SU PACIENCIA.*

*A MI FAMILIA POR TODO EL APOYO Y LA  
COMPRENSIÓN, POR PERMITIRME LOGRAR UN ÉXITO  
MÁS EN MI VIDA.*

*GRACIAS BROTHERS*



*A CHRISTIAN H. POR AYUDARME, APOYARME ESTAR  
CONMIGO EN ESTE MOMENTO TAN ESPECIAL*

*GRACIAS POR TODO.*

*A MARÍA ELENA, AL "RENO" Y A TODAS AQUELLAS PERSONAS  
QUE CONVIVIERON JUNTO A MI EN LA REALIZACIÓN DE MI  
TESIS*

*SIEMPRE LOS RECORDARÉ*

*Y*

*A TODA ESA GENTE LINDA DE MÉXICO Y  
PANAMA QUE ME HAN BRINDADO SU AMISTAD  
INCONDICIONAL.*

*GRACIAS*





## ÍNDICE GENERAL

LISTA DE ABREVIATURAS .....	6
INTRODUCCIÓN .....	8
<b>CAPÍTULO 1. GENERALIDADES DE LA ADSORCIÓN SOBRE CARBÓN ACTIVADO.....</b>	<b>11</b>
1.1 ADSORCIÓN .....	11
1.1.1 Definición.....	11
1.1.2 Tipos de Adsorción .....	11
1.1.3 Mecanismo de la adsorción .....	14
1.1.4 Modelos cinéticos de adsorción.....	16
1.1.4.1 <i>Transferencia externa – coeficiente <math>k_f</math></i> .....	16
1.1.4.2 <i>Coefficiente de difusión superficial - <math>D_s</math></i> .....	19
1.1.5 Modelación de los equilibrios isotérmicos de adsorción.....	20
1.1.5.1 <i>Isotermas de adsorción para un solo soluto</i> .....	20
1.1.5.2 <i>Adsorción de mezclas de solutos</i> .....	23
1.2 CARBÓN ACTIVADO .....	25
1.2.1 Fabricación del carbón activado.....	25
1.2.1.1 <i>Materias primas</i> .....	26
1.2.1.2 <i>Métodos de Activación</i> .....	27
1.2.2 Propiedades de los carbones activados .....	28
1.2.2.1 <i>Propiedades físicas</i> .....	29
1.2.2.2 <i>Propiedades químicas</i> .....	32
1.2.3 Factores que afectan la adsorción sobre carbón activado .....	34
1.2.3.1 <i>Naturaleza del adsorbato</i> .....	34
1.2.3.2 <i>Naturaleza del adsorbente</i> .....	36
1.2.3.3 <i>Efecto del pH</i> .....	37
1.2.3.4 <i>Temperatura</i> .....	38
1.2.4 Principales parámetros para evaluar los carbones activados (Degrémont, 1999) .....	39
1.2.5 Métodos de regeneración del carbón activado .....	41
<b>CAPÍTULO 2. APLICACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS .....</b>	<b>48</b>
2.1 PANORAMA HISTÓRICO.....	48
2.2 FUNCIONES DEL CARBÓN ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS.....	49
2.3 TIPOS DE CARBÓN ACTIVADO .....	50
2.3.1 Carbón activado en granos.....	50
2.3.2 Carbón activado en polvo.....	51
2.3.3 Carbón peletizado .....	52
2.3.4 Otras presentaciones del carbón activado .....	52
2.3.5 Ejemplos de carbones activados utilizados en el tratamiento de aguas.....	54
2.4 SISTEMAS DE ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO .....	54
2.4.1 Sistemas que utilizan carbón activado en polvo .....	57
2.5 APLICACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO EN LA PRODUCCIÓN DE AGUA POTABLE .....	58
2.5.1 Contaminantes removidos con carbón activado en los sistemas de producción de agua potable .....	59
2.5.1.1 <i>Materia orgánica natural (MON)</i> .....	60



2.5.1.2	Compuestos orgánicos sintéticos (COS).....	62
2.5.1.3	Compuestos orgánicos volátiles.....	63
2.5.1.4	Compuestos cancerígenos.....	63
2.5.2	Aplicación del carbón activado en conjunto con el proceso de coagulación-floculación para producción de agua potable .....	64
2.5.3	Aplicación del carbón activado en conjunto con el proceso de cloración para purificación de aguas potables .....	66
2.5.4	Aplicación del carbón activado en conjunto con procesos de oxidación avanzada .....	66
2.5.5	Producción de agua de proceso en aplicaciones industriales .....	68
2.6	APLICACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES .....	69
<b>CAPÍTULO 3. SISTEMAS DE CARBÓN ACTIVADO ASISTIDOS BIOLÓGICAMENTE .....</b>		<b>72</b>
3.1	PRESENTACIÓN DE LOS SCAAB .....	72
3.2	DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS SCAAB .....	73
3.3	MECANISMO DE FUNCIONAMIENTO.....	75
3.4	OBSERVACIONES AL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.....	78
3.5	PROCESO DE BIORREGENERACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO .....	81
3.6	VENTAJAS DE LOS SCAAB.....	82
3.7	INCONVENIENTES DE LOS SCAAB .....	83
3.8	FACTORES QUE AFECTAN EL FUNCIONAMIENTO DE LOS SCAAB .....	84
3.8.1	Influencia de variables de operación.....	85
3.8.2	Influencia de una pre-ozonación.....	89
3.8.3	Influencia de una pre-cloración .....	90
3.9	CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA PRESENTE EN LOS SCAAB.....	90
3.10	MODELOS MATEMÁTICOS DE LOS SCAAB.....	92
3.10.1	...Modelos cinéticos de biodegradación .....	92
3.10.2	...Modelos que combinan la adsorción y la biodegradación sobre carbón activado .....	93
3.11	APLICACIÓN DE LOS SCAAB EN LA PRODUCCIÓN DE AGUA POTABLE.....	95
3.11.1	...Combinación de los SCAAB con procesos de oxidación .....	95
3.11.2	...Combinación de los SCAAB con los sistemas de membranas .....	97
3.12	APLICACIÓN DE LOS SCAAB EN TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.....	103
3.12.1	...Eliminación de compuestos orgánicos con los SCAAB.....	103
3.12.2	...Proceso combinado de lodos activados y CAP.....	104
3.12.2.1	Nitrificación.....	109
3.12.2.2	Denitrificación.....	110
3.13	APLICACIÓN DE UN SCAAB EN CONJUNTO CON UN SISTEMA DE BIORREMEDIACIÓN PARA LA RECUPERACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS ....	113
3.14	SISTEMAS COMERCIALES .....	116
<b>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....</b>		<b>120</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>		<b>123</b>



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Modelos matemáticos de Isotermas de Adsorción, (Durán-Moreno, 1997) .....	22
Tabla 1.2 Repartición de los poros de un carbón activado (Dubinin, 1966).....	30
Tabla 1.3 Comparación de la eficiencia de la regeneración térmica y el carbón activado agotado con varios compuestos aromáticos (Chiang, 1997). .....	44
Tabla 1.4 Eficiencia de la regeneración química del carbón activado con distintos compuestos aromáticos (solvente etanol) (Chiang, 1997). .....	45
Tabla 2.1 Características de algunos carbones activados comerciales fabricados en México y Estados Unidos, (Degrémont, 1999). .....	55
Tabla 2.1 Características de algunos carbones activados comerciales fabricados en México y Estados Unidos (Degrémont, 1999). .....	56
Tabla 2.2 Compuestos orgánicos volátiles regulados por la USEPA (Davis y Cornwell, 1991) .....	63
Tabla 2.3 Agentes oxidantes comúnmente utilizados en el proceso de tratamiento de aguas, Woo y col. (1997). .....	67
Tabla 3.1 Ejemplo de investigaciones en donde se estudia el efecto de una pre-ozonación sobre el funcionamiento de los SCAAB. ....	89
TABLA 3.2. Modelos matemáticos para describir la adsorción y biodegradación sobre carbón activado .....	94
Tabla 3.3. Comparación de la eficiencia de remoción de la materia orgánica (Park y col., 1997). .....	100
Tabla 3.4. Porcentaje de Nitrificación de los lodos activados y CAP-LA (dosis de CAP=1.0 g/L) (Wanner y Sadoka 1994).....	110
Tabla 3.5 Comparación Completa de N removido y las características de la biopelícula sobre el continuo abastecimiento (Kim y col., 1997). .....	111



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Mecanismo de la adsorción propuesto por Weber y Smith (1987) .....	15
Figura 1.2. Estructura Cristalina del Carbón Activado con relación al grafito. ....	29
Figura 1.3. Distribución de poros de dos carbones activados comerciales.....	31
Figura 1.4. Clasificación de BOEHM de las funciones de superficie del carbón activado (Durán-Moreno, 1997) .....	32
Figura 1.5. Representación de algunos de los grupos funcionales de los carbones activados (Noll y col. 1992) .....	33
Figura 1.6. Efecto del peso molecular de los solutos sobre la capacidad de adsorción .....	35
Figura 1.7. Diagrama idealizado de la estructura porosa de un carbón activado.....	37
Figura 1.8. Efecto del pH sobre la adsorción del alquilbenceno sulfonado en una columna de carbón activado (Weber y Morris, 1965). ....	38
Figura 2.1 Estructuras hipotéticas de las sustancias húmicas (a) según Gamble y Schnitzer (1974); (b) según Berrgmann (1978) (Rebuhun y Lurie, 1993) .....	61
Figura 2.2 Planta de producción de agua potable en la ciudad de Norvatten, (Suecia).....	65
Figura 2.3. Planta de producción de agua potable en la Ciudad de Oulu (Finlandia) .....	68
Figura 2.4. Diagrama de procesos empleado por Degrémont México, para la remoción de condensados aceitosos (1999) .....	69
Figura 3.1. Representación de las curvas de operación de sistemas de carbón activado funcionando en condiciones abióticas y bióticas (Durán-Moreno, 1997) .....	74
Figura 3.2 Esquema general de un sistema de carbón activado asistido biológicamente (Tien, 1994).....	75
Figura 3.3 Eliminación de CODB en función de la concentración en el influente con tiempos de contacto comprendidos entre 5 y 30 min y a una temperatura de 20°Cb (Monteiro, 1994).....	86
Figura 3.4. Valores de CODB en el efluente a diferentes concentraciones iniciales y tiempos de contacto a una temperatura de 20°C (Monterio, 1994).....	87
Figura 3.5 Efecto de la temperatura sobre la eliminación de CODB hasta un valor máximo de 0.2 mg/L en el efluente (Monteiro, 1994).....	88
Figura 3.6. Caracterización de la biomasa fija (adaptado a partir de Lazarova y col., 1992).....	91
Figura 3.7. Representa el diagrama de flujo para el proceso CAAB-Microfiltración (Seo , 1997). ....	98
Figura 3.8. Diagrama esquemático experimental de pruebas de combinación de SCAAB con procesos de membrana (Park y col., 1997).....	99
Figura 3.9. Uso de SCAAB con Osmosis inversa para los procesos de potabilización y purificación (Van der Hoek y col.1999 b) . ....	101
Figura 3.10. Remoción de Carbón orgánico disuelto por el proceso de CAAB, según los trabajos realizados en el río Dune (Harfst, 1994).....	102
Figura 3.11. Diagrama de flujo del proceso de lodos activadoscombinado con CAP, Bornhardt y col. (1997). ....	107
Figura 3.12. Concentración de hidrocarburos obtenidos por CG/MS antes y después de biorremediación, (64 días de operación) Huang y col. (2000). ....	114
Figura 3.13. Sistema de carbón activado asistido biológicamente (lecho fluidizado) .....	118
Figura 3.14. Resultados de eliminación de compuestos orgánicos en un SCAAB.....	118



## **ÍNDICE DE FOTOS**

Foto 2.1. Presentaciones comerciales de carbón activado .....	53
Foto 2.2. Sistema automático de dosificación de carbón activado en polvo, (Norvatten, Suecia) .....	65
Foto 3.1. Carbón activado secado al aire.....	80
Foto 3.2. Carbón activado secado con la técnica de punto crítico del CO <sub>2</sub> .....	80
Foto 3.3. Carbón activado preparado con una técnica criogénica .....	80
Foto 3.4. Carbón activado preparado con una técnica criogénica (detalle) .....	80
Foto. 3.5. Crecimiento de las bacterias sobre el CAAB .....	115



## LISTA DE ABREVIATURAS

ALA	Siglas en inglés de Agregado artificial ligero artificial (Light aggregate).
ap	Área específica del carbón activado
ATP	Adenosina trifosfato
BAC	Siglas en inglés de carbón activado biológico (Biological Activated Carbon)
BAT	Siglas en inglés de mejor tecnología disponible (Best Available Technology)
BET	Brunauer Emmett Teller
BF	Procesos de Biofiltración
BSO	Bacterias sulfo - oxidantes
BTEX	benceno, tolueno, etilbenceno y xileno
C	Concentración del soluto en la fase líquida al instante
C/Co	Relación de saturación
C <sub>i</sub>	Concentración del soluto "i" en la fase líquida
C <sub>i</sub> <sup>o</sup>	Cantidad del soluto "i" en la fase líquida al equilibrio si este soluto estuviera solo en solución
Co	Concentración inicial de soluto en solución
COA	Carbón orgánico asimilable
COD	Carbón orgánico disuelto
CODB	Carbón orgánico disuelto biodegradable
CODBA	Carbón activado disuelto biodegradable adsorbible
COV	Compuesto Orgánico Volátil
DDT	Diclorodifeniltrietano
FAC	Flujo de agua cruda en la entrada
H.S.D.M.	Siglas en inglés de <i>Homogenous Solution Diffusion Model</i> ; Modelo de difusión homogénea en solución
HCFA	Siglas en inglés de ceniza volante con alto contenido de calcio (high calcium fly ash)
IAST	Siglas en inglés (Ideal Adsorbed Solution Theory) de Teoría de la Solución Ideal Adsorbida
k	Constante de Adams-Bohart para la adsorción
k <sub>2</sub>	Constante de Adams-Bohart para la desorción
k <sub>f</sub>	Coefficiente de transferencia externa
LF	Lecho fijo (LF)
MDHS	Modelo de Difusión Homogénea en la Superficie
MF	Membrana de separación por microfiltración
NBR	No. de bacterias revivificables
NBT	No. de Bacterias totales
NORIT	Carbón activado comercial
PAC	Carbón activado en polvo
PICA PCO	Carbón activado comercial
PICABIOL	Tipo de carbón activado
Picactif NC60	Tipo de carbón activado
q	Concentración de soluto adsorbido al instante t
q <sub>e</sub>	Concentración de soluto adsorbido al equilibrio
q <sub>i</sub>	Concentración del soluto "i" adsorbida en el carbón activado
q <sub>i</sub> <sup>o</sup>	Concentración del soluto "i" adsorbible si este soluto estuviera solo en solución
q <sub>m</sub>	Capacidad máxima de adsorción
R <sub>cor</sub>	de remoción en términos de COT
SDWWA	Siglas en inglés del Safe Drinking Water Act Amendments
SOC	Siglas en inglés de compuestos orgánicos sintéticos (synthetic organic compounds)
SPE	sustancias poliméricas extracelulares



Ss	Superficie externa del carbón activado = $W \frac{a_p}{\rho_a}$
SS	sólidos suspendidos
t	tiempo
THM	Trihalometanos
UF	Sistema de ultrafiltración
W	Masa del carbón activado
W-20 y W35	Carbón activado comercial
WCM 106	Carbón de hulla comercial
X <sub>i</sub>	Dosis de carbón activado en polvo, mg/L.
X <sub>p</sub>	Relación de equilibrio del carbón activado en polvo con el sistema de lodos activados
Z <sub>i</sub>	Relación de la concentración adsorbida del soluto "i" con respecto a la concentración total adsorbida de la mezcla de solutos
Å	Armstrong
Π	Presión de extensión (m, de la mezcla; i, del soluto "i")
Θ	Tiempo de detención hidráulico, días.
ρ <sub>a</sub>	Densidad del carbón activado
Θ <sub>c</sub>	Tiempo de retención de sólidos, días.



## INTRODUCCIÓN

En México, algunos de los problemas más importantes que se tienen para lograr un desarrollo sostenible son los relacionados con los suministros de agua potable y con el correcto tratamiento y aprovechamiento de sus aguas residuales. Sobre todo, teniendo en cuenta que cada vez es más común encontrar en fuentes de suministro de agua potable contaminantes que no son removidos con procesos convencionales de tratamiento como sedimentación, coagulación – floculación y filtración sobre arena. Lo anterior se debe a que es común que aguas residuales industriales que no han recibido un tratamiento adecuado sean vertidas a cuerpos naturales de agua.

A pesar de que en el ámbito internacional se cuentan con tecnologías de punta para el tratamiento de agua y de aguas residuales, el conocimiento de las mismas a nivel nacional algunas veces es escaso. Tal es el caso de la tecnología de tratamiento de agua y de aguas residuales con carbón activado en la que se permite el desarrollo de una actividad biológica.

El empleo de la adsorción sobre carbón activado ofrece grandes ventajas ya que es efectivo para la remoción de contaminantes que son difíciles de degradar aunque tiene como inconveniente la regeneración constante del carbón, aumentando considerablemente los costos del tratamiento. De esta manera es necesario establecer métodos de depuración efectivos y que presenten un bajo costo. Una opción serían los sistemas de carbón activado asistidos biológicamente, en donde se combinan los procesos de adsorción y de biodegradación. Esta situación se presenta gracias a la enorme área superficial de este material la cual permite la fijación y posterior desarrollo de microorganismos, los cuales a su vez generan una biodegradación de compuestos orgánicos adsorbidos sobre el carbón, dejando libres





sitios de adsorción, dándose con esto una continua "biorregeneración" de los sitios activos del carbón.

Los beneficios que se obtienen con esta combinación son un aumento de la estabilidad del proceso, la operación de los sistemas por largos periodos antes de la regeneración y un aumento en la remoción de los contaminantes orgánicos y consecuentemente un menor costo del tratamiento.

Por lo anterior, se consideró interesante elaborar un trabajo de investigación para establecer el estado del arte en las estrategias de aplicación y diseño del proceso de adsorción-biodegradación para la depuración de aguas contaminadas con este tipo de compuestos. Esta tecnología tiene un importante potencial de aplicación en México para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos tóxicos.

## **Objetivo**

El objetivo general de este estudio es:

Establecer el "estado del arte" en cuanto a la aplicación de los sistemas de tratamiento de agua y de aguas residuales basados en el uso de lechos de carbón activado en los que se permite o promueve el desarrollo de una actividad biológica, presentando los mecanismos en los que se basan dichos procesos, mostrando sus ventajas e inconvenientes, así como sus aplicaciones con otros sistemas de tratamiento.

En el primer capítulo de este documento, se realiza una revisión general del proceso de adsorción y una descripción detallada del carbón activado el cual es el principal material adsorbente utilizado en el tratamiento de agua y de aguas residuales.



En el capítulo 2, se presenta una revisión detallada de la aplicación del carbón activado para la depuración del agua. Se hace énfasis en los tipos de contaminantes que este material es capaz de remover y en que tipos de trenes de tratamiento se ha reportado su uso.

Finalmente, en el capítulo 3, se aborda específicamente la aplicación del carbón activado en combinación con una actividad biológica que se desarrolla en su superficie. Después de mostrar una semblanza histórica del desarrollo de tales sistemas se presentan las principales teorías que se han desarrollado para explicar su funcionamiento así como los modelos matemáticos principales con los cuales es posible modelar el funcionamiento de tales sistemas. Por último se muestran ejemplos de aplicación de tales sistemas combinados con otros procesos fisicoquímicos avanzados (oxidación y procesos de membrana) o con sistemas biológicos convencionales (lodos activados), así como algunos ejemplos de sistemas comerciales de carbón activado asistidos biológicamente.



# CAPÍTULO 1. GENERALIDADES DE LA ADSORCIÓN SOBRE CARBÓN ACTIVADO

## 1.1 ADSORCIÓN

### 1.1.1 Definición

El término de adsorción se cree que fue definido por primera vez por Kayser en 1881 para describir sus observaciones de condensación de gases sobre superficies libres, lo cual ya se había previamente reportado por Fontana en 1777 (Tien, 1994).

La adsorción es una operación de separación sólido- líquido o sólido-gas basada sobre la capacidad de ciertos sólidos para fijar en sus superficies solutos específicos. La adsorción de una molécula en la superficie de un sólido puede ser física y reversible (fisorción) o química e irreversible (quimisorción). En la fisorción intervienen esencialmente fuerzas de van der Waals; la energía asociada es baja (menos de 40 kJ/mol). La quimisorción se realiza por una reacción entre la molécula y los grupos funcionales del sólido adsorbente; la energía de esta reacción es más elevada que en el caso de la fisorción. La adsorción de moléculas orgánicas es generalmente de tipo físico (Puri, 1980).

### 1.1.2 Tipos de Adsorción

La fuerza impulsora primaria de la adsorción puede ser consecuencia de la *no-afinidad del soluto respecto al disolvente particular, y/o a una afinidad elevada del soluto por el sólido*. Para la mayoría de los sistemas encontrados en el tratamiento de aguas residuales, la adsorción tiene lugar por una acción combinada de las dos fuerzas anteriores.

Existen varios factores que pueden influir, en distinto grado a cada una de las dos causas anteriormente mencionadas. El grado de solubilidad (grado de compatibilidad



química entre el soluto y el disolvente) de una sustancia disuelta es, por mucho, el factor más importante para determinar el grado de adsorción. Cuanta mayor atracción presente una sustancia por el disolvente (más hidrofílica en el caso de una solución acuosa) menos posibilidad tiene de trasladarse hacia una interfase para ser adsorbida. Por el contrario, una sustancia hidrofóbica tendrá más posibilidades de ser adsorbida en una solución acuosa. Una gran variedad de contaminantes orgánicos, como los alquilbenceno sulfonados tienen una estructura molecular compuesta de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. En este caso, la parte hidrofóbica de la molécula tiende a ser superficialmente activa en la superficie mientras que la parte hidrofílica tiende a permanecer en la fase de la solución (**Weber, 1979**).

El carácter solubilidad anfótera de la sustancia da lugar a una orientación de la molécula en la interfase; la parte hidrofóbica se adsorbe en la superficie, y la parte hidrofílica está dirigida hacia la fase de la solución. La segunda fuerza impulsora primaria para la adsorción proviene de la afinidad específica del soluto por el sólido.

Dentro de este fenómeno es posible distinguir tres tipos de adsorción, este puede ser un fenómeno predominantemente de atracción eléctrica entre el soluto y el adsorbente, de atracción de van der Waals, o una atracción de naturaleza química. La adsorción del primer tipo a menudo se denomina adsorción por intercambio. Este tipo de adsorción, como el nombre lo indica, es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie.

Para dos adsorbatos iónicos posibles (potenciales) presentes en igual concentración y en ausencia de otros efectos de adsorción específicos, la carga del ion es el factor determinante en la adsorción de intercambio. En un sistema que contenga un ion monovalente y uno trivalente bajo las condiciones establecidas, cada ion tiende a permanecer por igual en la fase de la solución por acción de la energía cinética, pero el ion trivalente es atraído mucho más fuertemente hacia un lugar de carga opuesta situado en la superficie del adsorbente. Para los iones de igual carga, el tamaño



molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción, el ión más pequeño es capaz de acercarse más cerca del lugar de adsorción y por tanto su adsorción estará favorecida.

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de van der Waals se llama generalmente adsorción física, término que se ha aplicado en los casos en que la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. La adsorción de este tipo se llama algunas veces adsorción "ideal". Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción.

Se considera que las moléculas adsorbidas químicamente no están libres para el movimiento en la superficie o dentro de la interfase. **Noll y col. (1992)** señalan que la adsorción física puede distinguirse de la quimisorción de acuerdo a uno a más puntos de los siguientes criterios:

La adsorción física no involucra la compartición o transferencia de electrones, es decir siempre se mantiene la individualidad de las especies interaccionantes. Las interacciones son reversibles, la desorción puede ocurrir a la misma temperatura, aunque el proceso es lento debido a los efectos de difusión. La quimisorción involucra enlaces químicos y es irreversible.

La adsorción física, en general, predomina a temperatura baja, y se caracteriza por una energía de adsorción relativamente baja es decir, el adsorbato no está adherido tan fuertemente al adsorbente como en la adsorción química. Los procesos de adsorción química exhiben elevadas energías de adsorción, debido a que el adsorbato forma unos fuertes enlaces localizados en los centros activos del adsorbente. La interacción química entre el adsorbente y el adsorbato viene favorecida por una temperatura más elevada. Debido a que las reacciones químicas proceden mucho más rápidamente a temperaturas elevadas que más bajas, el calor



liberado tanto en la adsorción física como en la quimisorción no es usualmente un criterio definible. La energía liberada en un proceso de adsorción física puede ser tan alta como 20 cal/mol en comparación con un proceso químico en el cual la energía liberada puede ser hasta de 100 cal/mol y la más baja de 20 cal/mol, es decir, solo valores de energías muy altas o muy bajas de adsorción pueden ser utilizados como criterios para definir un proceso. La mayor parte de los fenómenos de adsorción son una combinación de las tres formas antes mencionadas.

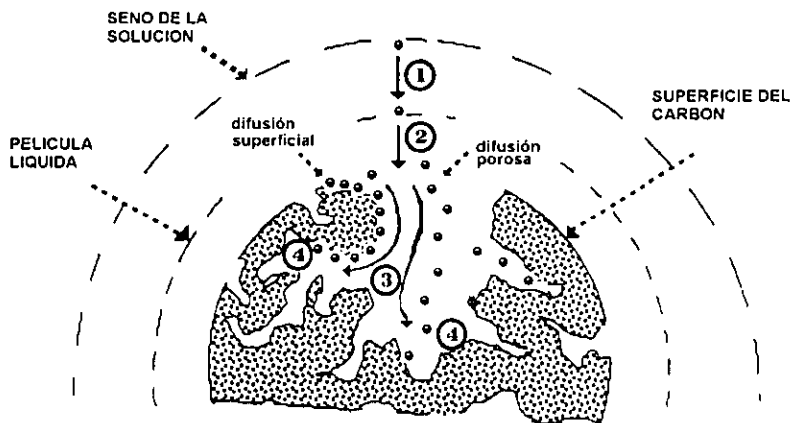
La mayor parte de los procesos de adsorción que implican moléculas orgánicas provienen de interacciones específicas entre elementos estructurales identificables del adsorbato y el adsorbente. Estas interacciones pueden designarse como adsorciones específicas opuestas a la adsorción que ocurren como resultado de las interacciones entre cargas simples. Estas adsorciones específicas pueden exhibir un amplio rango de energías de enlace, desde valores corrientemente asociados con la adsorción física y que corresponden al extremo más bajo del espectro, hasta energías más altas implicadas en la quimisorción. Por ejemplo las interacciones adsorbentes de compuestos aromáticos con grupos nitro o hidroxilo con el carbón activo, pueden considerarse como procesos específicos de adsorción que resultan de la formación de complejos donador-aceptor de la molécula orgánica y los grupos oxígeno carbonilo superficiales. Una vez que los lugares activos están agotados, la adsorción prosigue con la formación de complejos con los anillos de los planos básicos de la estructura microcristalina del carbón **Maqsoon y col. (1977)**.

### 1.1.3 Mecanismo de la adsorción

**Weber y Smith (1987)**, proponen que en la transferencia de un adsorbato de una fase líquida hacia un sitio de adsorción intervienen cuatro etapas cinéticas (**Figura1.1**).



1. Transferencia del adsorbato de la fase líquida externa hacia la fase líquida situada a proximidad de la superficie del material
2. Transferencia del adsorbato a través de la capa líquida hacia la superficie externa del adsorbente
3. Difusión del adsorbato hacia el interior de los poros del adsorbente bajo el efecto de un gradiente de concentración. La molécula puede difundirse de un sitio de adsorción hacia otro (difusión superficial) o difundirse de la fase líquida al interior del grano hacia un sitio de adsorción (difusión porosa)
4. Adsorción.



**Figura 1.1 Mecanismo de la adsorción propuesto por Weber y Smith (1987)**

De acuerdo con la Figura 1.1, el proceso de adsorción comprende 3 etapas de transferencia y una etapa de fijación sobre el material, la cual es la adsorción propiamente dicha. Puesto que estas tres etapas se efectúan en serie, la velocidad de adsorción está determinada por la etapa más lenta. La última etapa (adsorción) es extremadamente rápida con respecto a las otras 3 etapas por lo que su contribución a la cinética de adsorción es despreciable. En las unidades de adsorción, que éstas sean en régimen por lotes o en continuo, las condiciones hidrodinámicas del sistema son controladas para favorecer un contacto máximo entre la fase fluida y el adsorbente. Por lo anterior, la etapa 1 del mecanismo de adsorción es rápida y en consecuencia no es considerada como la etapa limitante. Por lo tanto, la cinética de



adsorción de un soluto sobre la superficie de un material adsorbente está determinada por la velocidad de transferencia del adsorbato hacia la capa externa líquida (etapa 2) y/o por la velocidad de difusión del adsorbato al interior de la partícula adsorbente.

En las secciones siguientes se presentarán las expresiones matemáticas que representan las cinéticas de adsorción en función de cada una de las etapas limitantes. Previamente, se presentarán los modelos matemáticos que describen los sistemas al equilibrio dado que los modelos cinéticos se fundamentan justamente en las condiciones límites fijadas por los estados al equilibrio.

#### **1.1.4 Modelos cinéticos de adsorción**

Como ya se mencionó en la sección anterior, la cinética de adsorción de un soluto sobre carbón activado puede expresarse en función de la etapa de transferencia más lenta. En la literatura se encuentra un número muy importante de modelos matemáticos que describen las cinéticas de adsorción ya sea en función de la transferencia externa, de la difusión superficial, de la difusión porosa o de una combinación de estos tres mecanismos. A continuación se describirán dos de los modelos más comúnmente empleados cuando se aplica el carbón activado en sistemas acuosos.

##### **1.1.4.1 *Transferencia externa – coeficiente $k_f$***

El coeficiente de transferencia externa ( $k_f$ ) depende de las condiciones hidrodinámicas del medio. En reactores de régimen discontinuo (de una geometría bien definida) o para lechos fijos, este coeficiente puede determinarse por correlaciones matemáticas con los números adimensionales de Sherwood ( $Sh$ ), de Schmidt ( $Sc$ ) y de Reynolds ( $Re$ ) (Ruthven, 1984; Smith y Weber, 1989). Sin embargo, el uso de estas correlaciones es limitado porque en el diseño de reactores





intervienen muchas variables y es preferible entonces determinar los coeficientes cinéticos de forma experimental.

**McKay y col., (1991)** propone un modelo para obtener el coeficiente  $k_f$  a partir de datos experimentales de concentración en función del tiempo. El principal inconveniente de este método es la hipótesis de que la isoterma que describe el equilibrio del sistema adsorbato – adsorbente es de tipo lineal lo cual es válido únicamente en el caso de soluciones muy diluidas.

**Gaid (1981) y Le Cloirec y col. (1986)** obtuvieron el coeficiente  $k_f$  para soluciones de fenol y otros compuestos a partir de la ecuación de ADAMS-BOHART. Por su parte, **Zhou (1992)** ha demostrado que, en el caso de soluciones de compuestos aromáticos, los valores de  $k_f$  obtenidos con dicha ecuación son comparables con los obtenidos con un modelo más rigurosos como es el **H.S.D.M.** (por sus siglas en inglés, *Homogenous Solution Diffusion Model*).

La ecuación de ADAMS-BOHART es la siguiente:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_m - q)C - k_2 q \quad (\text{Ec. 1.1})$$

donde:

C: Concentración del soluto en la fase líquida al instante t

$k_1$ : Constante de Adams-Bohart para la adsorción

$k_2$ : Constante de Adams-Bohart para la desorción

q : Concentración de soluto adsorbido

$q_m$  : Capacidad máxima de adsorción

t : tiempo de experimentación

A partir de esta ecuación, al inicio de un experimento de adsorción cuando la concentración en solución tiende a la concentración inicial ( $C \rightarrow C_0$ ) y cuando la concentración de soluto adsorbido es prácticamente cero ( $q \rightarrow 0$ ), se pueden escribir las siguientes ecuaciones: En función de la concentración de soluto adsorbido,



$$\frac{1}{C_0} \left( \frac{dq}{qt} \right)_{t \rightarrow 0} = k_1 q_m \quad (\text{Ec. 1.2})$$

en función del soluto remanente en solución, .

$$-\frac{1}{C_0} \left( \frac{dC}{qt} \right)_{t \rightarrow 0} = W \cdot k_1 q_m = k_f S_s \quad (\text{Ec. 1.3})$$

El coeficiente  $k_f$  y el término  $S_s$  se calculan con las expresiones siguientes:

$$k_f = \frac{W k_1 q_m}{S_s} \quad (\text{Ec. 1.4}) \quad S_s = W \frac{a_p}{\rho_a} \quad (\text{Ec. 1.5})$$

donde,

$C_0$ : Concentración inicial de soluto en solución

$k_f$ : Coeficiente de transferencia externa

$W$ : Masa del carbón activado

$S_s$ : Superficie externa del carbón activado =  $W \frac{a_p}{\rho_a}$

$a_p$ : Área específica del carbón activado

$\rho_a$ : Densidad del carbón activado

Para calcular las constantes de la ecuación de ADAMS-BOHART y posteriormente al coeficiente  $k_f$ , se puede utilizar la técnica de regresión punto por punto. **Zhou (1992)** ha demostrado también que la ecuación de ADAMS-BOHART se aplica básicamente en el caso de concentraciones bajas de soluto. Este autor obtuvo mejores resultados re-escribiendo esta ecuación bajo la forma siguiente:

$$\frac{dq}{dt} = A_B(q_m - q)(q_e - q) \quad (\text{Ec. 1.6})$$

El coeficiente  $k_f$  se puede calcular entonces con la expresión siguiente:

$$k_f = \frac{W A q_m q_e}{C_0 S_s} \quad (\text{Ec. 1.7})$$



### 1.1.4.2 Coeficiente de difusión superficial - $D_s$

El coeficiente de difusión superficial ( $D_s$ ) se puede calcular utilizando la solución analítica propuesta por **Grang** (1956) (citado por **Zhou**, 1992):

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \text{Exp} \left( - \frac{m^2 \pi^2 D_s t}{R_p^2} \right) \quad (\text{Ec. 1.8})$$

En la primera etapa de los experimentos cinéticos de adsorción, cuando  $q_t/q_e < 0,3$  esta ecuación se puede simplificar a la forma siguiente:

$$\frac{q_t}{q_e} \approx \frac{6}{\pi} \left( \frac{D_s t}{R_p^2} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 1.9})$$

Por otra parte, **Weber y col. (1963)** demostraron que en la primera hora de un experimento de adsorción, la concentración del soluto en la fase líquida varía proporcionalmente con la raíz cuadrada del tiempo de ensayo según la expresión siguiente:

$$C_t = C_0 - K_w t^{1/2} \quad (\text{Ec. 1.10})$$

Esta ecuación se puede escribir también de la forma siguiente:

$$W q_t = K_w t^{1/2} \quad (\text{Ec. 1.11})$$

donde:

$$W = (C_0 - C_t)/q_t \quad (\text{Ec. 1.12})$$

Combinando la ecuación 1.9 con la ecuación 1.11, el coeficiente de difusión superficial se puede expresar con la ecuación siguiente:



$$D_s = \frac{\pi}{36} \left( \frac{R_p K_w}{W q_e} \right)^2 \quad (\text{Ec. 1.13})$$

Esta ecuación traduce la relación entre **D<sub>s</sub>**, **K<sub>w</sub>** (dependientes de las condiciones hidrodinámicas del medio) y de **q<sub>e</sub>** (dependiente de las características del sistema adsorbato – adsorbente). El cálculo de **k<sub>w</sub>** es un método simple para evaluar la velocidad inicial de adsorción.

### 1.1.5 Modelación de los equilibrios isotérmicos de adsorción

Cuando un adsorbente entra en contacto con una solución, la cantidad de soluto adsorbido aumenta en la superficie del adsorbente y disminuye en el solvente. Después de algún tiempo se alcanza un equilibrio dinámico de adsorción, esto sucede cuando el número de moléculas que dejan la superficie del adsorbente es igual al número de moléculas que la superficie adsorbe. El fenómeno de equilibrio es descrito por medio de una isoterma de adsorción, la cual relaciona la concentración al equilibrio del soluto en las dos fases a temperatura constante (**Freeman, 1988; Weber, 1988; Tien, 1994**).

En la práctica, las isotermas son realizadas experimentalmente relacionando la capacidad de adsorción (masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente) con la concentración de equilibrio de soluto que permanece en solución.

Las isotermas de adsorción son una función de la variación de la adsorción con la concentración de adsorbato en la masa principal de la solución y a temperatura constante. Comúnmente, la cantidad de material adsorbido por peso unitario de adsorbente aumenta al aumentar la concentración, pero no según una proporción directa (**Crank y col., 1965**).

#### 1.1.5.1 *Isotermas de adsorción para un solo soluto*

Existen varios modelos para describir esta isoterma considerando dos, tres o cuatro constantes. En la tabla 1.1 se resumen las ecuaciones de los principales modelos de las isotermas de adsorción. Las relaciones de Freundlich y de Langmuir son



comúnmente utilizadas para el estudio de la adsorción de solutos en fase líquida o gaseosa sobre carbón activado y sobre diversos adsorbentes. La ecuación de Freundlich fue originalmente desarrollada de manera empírica. Las hipótesis de esta ecuación indican que la adsorción es de naturaleza física y, que la superficie del adsorbente es heterogénea. Según la ecuación de Freundlich la cantidad de soluto adsorbido aumentaría infinitamente con la concentración en la fase fluida, con la presión en el caso de los gases. De hecho, estas son unas de las limitantes de la aplicación de este modelo (**Noll y col., 1992**). La ecuación de Langmuir se basa en la hipótesis de la existencia de sitios definidos de adsorción, de una energía de adsorción constante, de la homogeneidad de la superficie y de la no-interacción entre moléculas adsorbidas; la adsorción se presenta en monocapas (**Noll y col., 1992; Tien 1994**).

Cuando las variaciones de concentración al equilibrio son importantes, la descripción de las isothermas de adsorción por la ecuación de Langmuir no son completamente satisfactorias. Esta ecuación fue modificada por varios autores para permitir una aplicación más amplia. Las cuales son llamadas de tipo Langmuir- Freundlich (**Redlich-Peterson, 1959; Radke y Prausnitz, 1972; Fritz y Schundler, 1974; citados por Mathews y Weber, 1977**).

**Baudu y col. (1989)** propusieron una modificación de la ecuación de Langmuir en la cual los coeficientes  $b$  y  $q_m$  se representan en función de la concentración al equilibrio del soluto en la fase fluida. Esta ecuación de Langmuir modificada representa correctamente las isothermas de adsorción de fenol, p-nitrofenol y del m-cresol. Los modelos de Redlich-Peterson, Jossens-Myers(1978) (tres parámetros) y de Weber- Van Vliet (4 parámetros) tiene una aplicación más amplia que los modelos de Freundlich y Langmuir. Estos modelos representan mejor las isothermas de adsorción en intervalos grandes de concentraciones al equilibrio (**Zhou, 1992**).



Tabla 1.1 Modelos matemáticos de Isotermas de Adsorción, (Durán-Moreno, 1997)

Autores	Modelo	Ecuación	Hipótesis	Linearización/resolución
FREUNDLICH(1906)	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	1.14	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No asociación o disociación de las moléculas después de la adsorción.</li> <li>- No hay quimisorción</li> </ul>	$\ln q_e = \ln K_F + 1/n_F \ln C_e$
LANGMUIR (1915)	$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e}$	1.15	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adsorción de los solutos en sitios bien definidos y todos de igual energía</li> <li>- Adsorción de una sola molécula por sitio</li> <li>- Adsorción en monocapas</li> <li>- Ninguna interacción entre moléculas que ya ocupan algún sitio de adsorción</li> </ul>	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \frac{1}{C_e} b$ $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (II)$
REDLICH-PETERSON (1959)	$q_e = \frac{A_{RP} C_e}{1 + B_{RP} C_e^{r_{RP}}} ; r_{RP} \leq 1$	1.16	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desarrollo empírico</li> </ul>	Resolución numérica
Isotermas tipo : LANGMUIR - FREUNDLICH	$q_e = \frac{A_{LF} C_e^a}{1 + B_{LF} C_e^b}$	1.17	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desarrollo empírico</li> </ul>	Resolución numérica <b>RADKE ET PRAUSNITZ (1972)</b> $\Theta = \Theta - 1$ <b>FRITZ ET SCHÜLNDER (1974)</b> $\Theta \text{ et } = 1$
JOSSENS-MYERS (1978)	$C_e = \frac{q_e}{H_m} \exp(F_m q_e^P)$	1.18	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desarrollo empírico</li> </ul>	Resolución numérica
WEBER-VAN VLIET (1979)	$C_e = a_1 q_e^{a_2} q_e^{a_3} + a_4$	1.19	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desarrollo empírico</li> </ul>	Resolución numérica
TEMKIN (1945)	$\frac{q}{q_m} = \theta = \frac{RT}{DQ} \ln K_0 C_e$	1.20	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El calor de adsorción varía en forma lineal con el grado de recubrimiento del carbón</li> <li>- La superficie del carbón es heterogénea</li> <li>- No hay interacción entre moléculas fijas en los sitios de adsorción.</li> </ul>	$\frac{q}{q_m} = \frac{RT}{DQ} \ln K_0 C_e$
HILL-BOER, (1953)	$K_1 C_e = (\theta/1-\theta) \exp(\theta/1-\theta \frac{K_2 \theta}{RT})$	1.21	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Si hay interacción entre moléculas adsorbidas.</li> </ul>	$\ln C_e(1-\theta)/\theta - (\theta/1-\theta) = -\ln K_1 - \frac{q_e}{q_m}$
KISELEV (1958)	$K_1 C_e = \theta/(1-\theta)(1+K_n \theta)$	1.22	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adsorción en monocapas</li> </ul>	$1/(1-\theta C_e) = K_1/\theta + K_1 K_n$
ELOVICH (1962)	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = K C_e \exp(-\theta)$	1.23	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Evolución de los sitios de adsorción en función del recubrimiento de la superficie del adsorbente</li> <li>- Adsorción en multicapas</li> </ul>	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K q_m - \frac{q_e}{q_m}$



Los modelos de Temkin, Fowler- Guggenheim, Hill, Boer y Kiselev fueron propuestos originalmente para estudiar la adsorción de gases sobre sólidos. **Zarrouki (1990)** probó la aplicación de estos modelos en fase líquida. La linearización de éstos modelos permite obtener la energía de adsorción y la constante de equilibrio adsorbato-adsorbente o de la formación de complejos entre las moléculas de adsorbato. El modelo de Elovich, a diferencia del de Langmuir, supone una evolución de los sitios de adsorción en función del recubrimiento de la superficie del adsorbente. La adsorción se efectúa en multicapas.

Los modelos presentados anteriormente se utilizan para representar los equilibrios isotérmicos de adsorción de un sistema conteniendo un solo soluto. En la práctica los más comunes que los procesos de adsorción se utilicen para tratar fases fluidas conteniendo varios solutos se producen entonces fenómenos complejos de competición entre los solutos por los sitios de adsorción o bien de inhibición o de co-adsorción. A continuación se describirán brevemente los modelos de equilibrio más utilizados para describir los sistemas que contiene varios solutos.

### **1.1.5.2 Adsorción de mezclas de solutos**

En la Tabla 1.2 se han resumido algunos modelos matemáticos para sistema que contengan más de un soluto. De esta Tabla, los dos primeros modelos fueron elaborados en analogía con los modelos de Freundlich y Langmuir respectivamente.

La teoría de la solución (IAST, por sus siglas en inglés, Ideal Adsorbed Solution Theory) fue desarrollada sobre bases termodinámicas que describen el comportamiento ideal de gases, teniendo en cuenta principalmente la ecuación de Gibbs. La utilización de este modelo se apoya en la equivalencia termodinámica de la presión de distribución de las moléculas ( $\pi$ ), la cual corresponde a la diferencia entre las tensiones superficiales antes y después de que se ha presentado la adsorción. La evaluación de ( $\pi$ ) (no medible experimentalmente) para una mezcla se basa en las cinco ecuaciones presentadas en la Tabla 1.2. Esta teoría se basa en dos hipótesis principales:



- La fase adsorbida se comporta como una solución ideal, es decir que la cantidad de moléculas de compuesto  $i$  en el solvente ( $C_i$ ) debe ser proporcional a la cantidad adsorbible como si el constituyente  $i$  estuviera solo en las mismas condiciones ( $C_i^\circ$ ) (Ec.1, Tabla 1.2).
- La superficie disponible es constante y equivalente para todos los adsorbatos (Ec.5, Tabla 1.2)

Una de las ventajas de este modelo es que se necesitan únicamente los parámetros de adsorción del soluto en solución pura y que todo tipo de modelo de equilibrio puede ser utilizado, a condición de que éste describa de manera precisa los datos experimentales (Gicquel, 1996).

A continuación se presentan las ecuaciones básicas del modelo IAST:

$$\Pi_m = \Pi_i = \frac{RT}{a_p} \int_0^{q_i^\circ} d \ln C_i^\circ / d \ln q_i^\circ dq_i^\circ \quad (\text{Ec. 1.24})$$

para  $i=1$  a  $n$

$$C_i = z_i C_i^\circ \quad (\text{Ec. 1.25})$$

$$Z_i = \frac{q_i}{q_T} \quad (\text{Ec. 1.26})$$

$$q_T = \sum_{i=1}^n q_i \quad (\text{Ec. 1.27})$$

$$q_T = \sum_{i=1}^n Z_i q_i^\circ \quad (\text{Ec. 1.28})$$

donde:

$\Pi$  : Presión de extensión ( $m$ , de la mezcla;  $i$ , del soluto "i")

$C_i$  : Concentración del soluto "i" en la fase líquida

$C_i^\circ$  : Cantidad del soluto "i" en la fase líquida al equilibrio si este soluto estuviera solo en solución

$q_i$  : Concentración del soluto "i" adsorbida en el carbón activado

$q_i^\circ$  : Concentración del soluto "i" adsorbible si este soluto estuviera solo en solución

$Z_i$  : Relación de la concentración adsorbida del soluto "i" con respecto a la concentración total adsorbida de la mezcla de solutos





## 1.2 CARBÓN ACTIVADO

Se define como un adsorbente producido a partir de una gran variedad de materias primas constituidas principalmente de carbono, tales como carbón mineral, madera o la cáscara de coco, lignito, residuos del petróleo, coque, y cáscaras (principalmente de coco y nuez) y semillas de frutos entre otros materiales, los cuales se activan por medio de un proceso de oxidación controlada para desarrollar una estructura porosa con un área superficial mayor a los 500 m<sup>2</sup>/g. Esta superficie le confiere al carbón activado una elevada capacidad de adsorción de compuestos orgánicos y minerales.

### 1.2.1 Fabricación del carbón activado

Los carbones activados pueden prepararse bajo tratamientos físicos y químicos.

La fabricación por métodos físicos de carbón comprende tres etapas principales (**Ramírez – Zamora y col., 2000**): Primeramente se lleva a cabo un secado de materia prima a 170°C, seguida de una carbonización lenta entre 160°C y 600°C en ausencia de oxígeno, posteriormente se eliminan los productos de carbonización con vapor de agua (750°C a 900°C). Finalmente se lleva a cabo la activación por aplicación en continuo de vapor de agua a 950°C, desarrollando la estructura compleja del carbón.

El carbón activado puede fabricarse también por activación química. En este tipo de activación, se mezclan las materias primas carbonadas brutas (desechos vegetales o madera) con productos químicos como cal, ácido sulfúrico, cloruro de calcio, cloruro de zinc. Después de la carbonización, el carbón es separado de la sustancia inorgánica activante por disolución de ésta última con un lavado apropiado.



### **1.2.1.1 Materias primas**

**Warhurst y col. (1997 a,b)** han producido carbón activado a partir de la semilla de *Moringa Oleifera* la cual es muy común en distintas regiones como: el caribe, Norte de la India y Africa. Esta semilla tiene la particularidad de contener una proteína coagulante, la cual puede remplazar los coagulantes convencionales como las sales de aluminio. Este tipo de carbón puede ser aplicado en el tratamiento de los efluentes acuosos de la industria siderúrgica debido a la capacidad que tiene para remover iones metálicos. Por otra parte, el carbón activado producido con esta semilla puede ser empleado para la remoción de compuestos químicos empleados en la industria textil y puede ser empleado en la industria alimenticia como decolorador de azúcar y en pruebas de degustación en una variedad de productos como aceites vegetales.

**Wiebner y col. (1998)**, han empleado el coque de lignito como una alternativa para la fabricación de carbón activado debido a su bajo precio; este carbón activado ha sido probado para la eliminación de gran cantidad de contaminantes orgánicos, especialmente fenoles y ácidos.

En México, **Ramírez-Zamora y col. (2000)** han producido carbón activado a partir de coque de petróleo. El trabajo de estos autores tuvo un doble propósito, por una parte fabricar carbón activado a bajo costo y por otra parte valorizar un material de desecho producido en grandes cantidades en la industria petroquímica. El carbón activado producido con coque de petróleo ha sido probado exitosamente en la eliminación de metales (plata y mercurio) y de compuestos orgánicos en aguas residuales altamente contaminadas (lixiviados de rellenos sanitarios).



### **1.2.1.2 Métodos de Activación**

Existen dos tecnologías básicas para la activación de un material con el que se desea producir carbón activado: Las basadas en un principio térmico y las basadas en una deshidratación química de la materia prima. Algunos de los métodos que han sido utilizados comercialmente se presentan a continuación.

#### **Activación térmica**

Cuando se parte de un material orgánico, el proceso se inicia con su carbonización, la cual se realiza a bajas temperaturas para evitar que se favorezca la grafitación. En el caso de las materias primas minerales suele ser necesario un lavado previo, para extraer contaminantes como azufre y metales pesados. El carbón resultante se somete a temperaturas cercanas a 1000 °C, en una atmósfera inerte o reductora, casi siempre saturada con vapor de agua. A estas condiciones algunos átomos de carbón reaccionan y se gasifican en forma de CO<sub>2</sub>, y otros se recombinan y condensan en forma de capas gráficas, por lo general éstas tienden a ser pequeñas e imperfectas.

#### **Activación por deshidratación**

Este método puede aplicarse a ciertos materiales orgánicos relativamente blandos y que están formados por moléculas de celulosa. La primera etapa consiste en deshidratar la materia prima mediante la acción de un producto químico, como ácido fosfórico, cloruro de zinc o carbonato de potasio. Posteriormente, se carboniza el material deshidratado a baja temperatura (500 a 600 °C) obteniéndose la estructura porosa.

Las paredes del carbón se asemejan a una molécula orgánica, parte aromática y parte alifático, o un polímero muy ramificado y entre ligado; estas paredes no son



planas, sino rugosas y contienen cantidades de átomos distintos al carbono, principalmente oxígeno.

Los costos de reactivación representan una gran parte del total de costos asociados con el proceso de adsorción con carbón activado. Para minimizar estos costos, dos conceptos deben ser estudiados durante la reactivación: Una pérdida de la capacidad de adsorción y una pérdida de volumen de carbón.

### **1.2.2 Propiedades de los carbones activados**

Los distintos tipos de carbón presentan dos características comunes:

- a) Poseen una estructura porosa y una superficie específica muy importantes, las cuales permiten la fijación superficial (adsorción) de compuestos orgánicos e inorgánicos
- b) Presentan grupos orgánicos superficiales que favorecen la adsorción de compuestos orgánicos debido a que las interacciones químicas se presentan en la superficie del carbón activado. Estos grupos se forman por oxidación de la superficie del carbón. Esta formación ocurre cuando existe oxígeno en el agua o en la atmósfera que rodea al carbón. Los grupos pueden tener carácter ácido o básico, dependiendo de las condiciones de las etapas mencionadas.

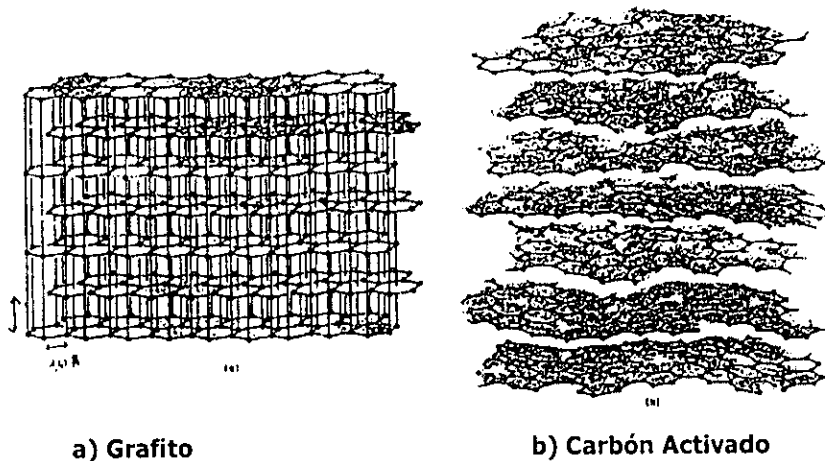
Las dos características anteriores representan respectivamente algunas de las propiedades físicas y químicas de los carbones activados. A continuación se hace una descripción más detallada de las propiedades antes mencionadas.



### 1.2.2.1 Propiedades físicas

#### Estructura del carbón activado

Se ha demostrado que los carbones activados poseen una estructura cercana a la del grafito. El enlace carbono es de  $1.42 \text{ \AA}$  y la distancia entre dos capas es de  $3.35 \text{ \AA}$ . La estructura cristalina propuesta por Walker (1962) (citado por **Gaid, 1981**) describe una estructura compuesta de capas planas hexagonales constituidas de carbono (Figura 1.2).



**Figura 1.2. Estructura Cristalina del Carbón Activado con relación al grafito.**

#### Distribución porosa del carbón activado

El carbón activado tiene una gran variedad de tamaños de poros que pueden clasificarse, de acuerdo con su función, en poros de adsorción y poros de transporte. Los poros de adsorción consisten en espacios entre placas grafiticas con una separación de entre una y cinco veces el diámetro de la molécula que va a retenerse. En estos tipos de poros, ambas placas de carbón están lo suficientemente cargadas para ejercer atracción sobre el adsorbato y retenerlo con mayor fuerza. Los poros mayores que los de adsorción son de transporte y tienen un rango muy amplio de tamaños, que van desde las grietas que están en el límite detectable por la vista y corresponden a  $0.1 \text{ mm}$ . Los poros de transporte actúan como caminos de difusión por los que circula la molécula hacia los poros de adsorción en los que hay una atracción mayor.



El área superficial del carbón activado se determina comúnmente por ensayos experimentales cuyos datos se representan con el modelo de Brunauer-Emmer-Teller (BET) usando nitrógeno como adsorbato. Se han fabricado productos que tienen un área superficial en el rango de 500-2000 m<sup>2</sup>/g, sin embargo se han llegado a obtener del orden de 3500-5000 m<sup>2</sup>/g.

La macroporosidad del carbón es importante para la transferencia de moléculas de adsorbato a los sitios de adsorción de la partícula. El carbón activado tiene una baja afinidad por el agua, lo cual es una propiedad muy importante cuando se utiliza en adsorción de gases con presencia de humedad, mas los grupos funcionales pueden interactuar en la superficie con el agua otorgándoles características hidrofílicas. La oxidación superficial, la cual es una característica inherente de la producción de carbón activado da como resultado la formación de algunos grupos funcionales como hidroxil, carbonil, y carboxílicos que imparten un carácter anfotérico al carbón, resultado que el carbón pueda actuar como base o como ácido. La estructura porosa es lo que le confiere grandes propiedades adsorbentes. Un ejemplo clásico de la repartición porosa de un carbón activado es presentado por Dubinin (1966) (citado por **Ramírez-Zamora, 1996**).

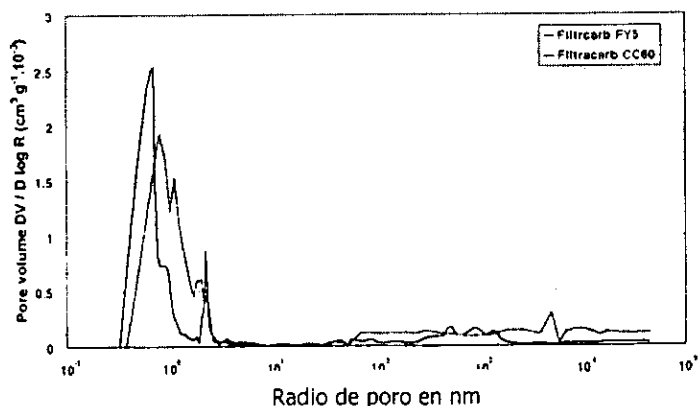
**Tabla 1.2 Repartición de los poros de un carbón activado (Dubinin, 1966)**

Tipo de Poro	Diámetro de poro Å	Volumen Poroso (cm <sup>3</sup> /g)	Area másica (m <sup>2</sup> /g)
Microporo	20-100	0.20-0.60	400-1500
Mesoporos	100-1000	0.02-0.010	20-70
Macroporos	>1000<	0.20-0.80	0.5-2.0

Según el trabajo realizado por **Ramírez Zamora (1996)**, Dubinin clasifica los poros de un carbón activado en tres categorías en función de sus diámetros: los micro, los meso y los macroporos. Los macroporos que pueden considerarse como fisuras, no juegan un papel importante en la adsorción. Los Mesoporos tienen importancia sobre todo en relación con la cinética de la adsorción.



Pavie (1975) (citado por **Durán-Moreno, 1997**), propone clasificar los microporos en tres categorías: los maxi-, los medianos y los mini-microporos. Los maxi-microporos (25-100 Å) son capaces de adsorber las moléculas orgánicas más grandes y se caracterizan por su poder colorante con respecto a la melaza. Los microporos medianos (15-25 Å) se distinguen por su poder decolorante con respecto a los compuestos como el azul de metileno, este índice toma en cuenta la totalidad de los maxi-microporos y los de los microporos medianos. Los mini-microporos (5-15 Å) se caracterizan por el índice de yodo que toma también en cuenta los maxi- y los microporos medianos. El sistema de macroporos contribuye muy poco al área superficial total y a la capacidad de adsorción de los carbones activados. Un porcentaje elevado del volumen macroporoso en el carbón constituye en muchos casos una desventaja importante, debido a la pérdida de densidad por el volumen poroso extrínseco. Por el contrario, para los casos en que el transporte intraparticular controla la cinética de la adsorción por el carbón poroso, un porcentaje elevado de microporos, puede ser altamente favorable debido a que la utilización total de la capacidad de adsorción se alcanzará más rápidamente. En la Figura 1.3, se presenta un diagrama de la distribución porosa de dos carbones activados comerciales, el Filtracarb FY5 y el Filtracarb CC60. En las abscisas se presentan el radio de poro y en las ordenadas se presenta la relación entre el volumen de poros y el logaritmo del radio de poros. De esta figura se puede apreciar que para los dos carbones activados considerados, la mayoría de los poros tienen un diámetro muy cercano a 10 nm.



[http://www.virtual-scientific.com/Catalog/products/activated\\_carbon/activecarbon.htm#Properties of Activated Carbon](http://www.virtual-scientific.com/Catalog/products/activated_carbon/activecarbon.htm#Properties of Activated Carbon)

**Figura 1.3. Distribución de poros de dos carbones activados comerciales**



### 1.2.2.2 Propiedades químicas

El esqueleto molecular constituido principalmente de carbono contiene además otros elementos tales como el hidrógeno y el oxígeno. Esos elementos se encuentran combinados formando radicales carboxílicos o radicales hidroxilo, los cuales se denominan "funciones oxigenadas de superficie" (Jelly, 1977). Las funciones de la superficie pueden presentar propiedades ácidas o básicas en función de las materias primas y de las técnicas de activación utilizadas para fabricar el carbón activado. Entre las clasificaciones de las funciones ácidas la más aceptada es la propuesta por BOEHM (1964, 1966) (Figura 1.4).

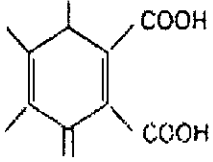
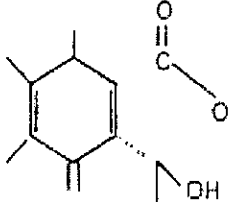
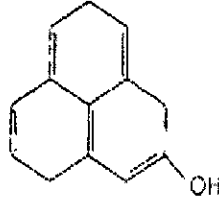
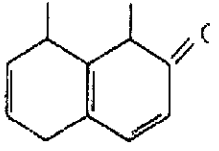
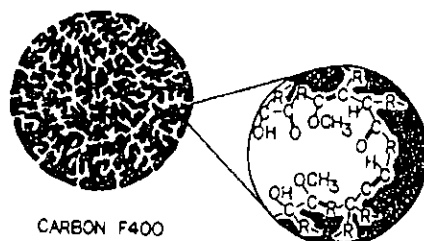
GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4
 <p>ACIDOS CARBOXÍLICOS</p>	 <p>LACTONAS</p>	 <p>FENOLES</p>	 <p>CARBONILOS</p>
<p>Distinción por neutralización</p> <p><math>\text{NaHCO}_3</math></p>	<p>Distinción por diferencia de neutralización</p> <p><math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> y <math>\text{NaHCO}_3</math></p>	<p>Distinción por diferencia de neutralización</p> <p><math>\text{NaOH}</math> y <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math></p>	<p>Distinción por diferencia de neutralización</p> <p><math>\text{C}_2\text{H}_3\text{ONa}</math> y <math>\text{NaOH}</math></p>

Figura 1.4. Clasificación de BOEHM de las funciones de superficie del carbón activado (Durán-Moreno, 1997)

En la Figura 1.5 se presenta un esquema idealizado de cómo se encuentran presentes los grupos oxigenados a la superficie de un carbón activado.





**Figura 1.5. Representación de algunos de los grupos funcionales de los carbones activados (Noll y col. 1992)**

Se conoce que el oxígeno puede reaccionar en un grado significativo con el carbón activado. Este oxígeno adsorbido irreversiblemente puede eliminarse solamente como CO<sub>2</sub> y CO a temperaturas superiores a los 200°C. Esta afinidad por el oxígeno quimisorbido sugiere fuertemente la formación de grupos funcionales orgánicos de oxígeno sobre la superficie del carbón.

Varios investigadores (Kruyt, 1928; Frunklin, 1930; Garten y Weiss, 1957; y Steenberg, 1944; citados por **Ramírez-Zamora, 2000**) han demostrado que los carbones activados a bajas temperaturas (<500 °C) son carbones ácidos; y los carbones activados a temperaturas más elevadas son básicos. Los carbones ácidos se definen como aquellos que son capaces de disminuir el pH de una solución de agua destilada neutra o alcalina, y que son realmente hidrofílicos. Los carbones básicos no son realmente básicos en el sentido ácido-base, ya que interaccionan con soluciones ácidas de forma similar a una adsorción aniónica específica, pero se caracterizan por su capacidad de elevar el pH de una solución neutra o ácida, y son relativamente hidrofóbicos.



### 1.2.3 Factores que afectan la adsorción sobre carbón activado

#### 1.2.3.1 *Naturaleza del adsorbato*

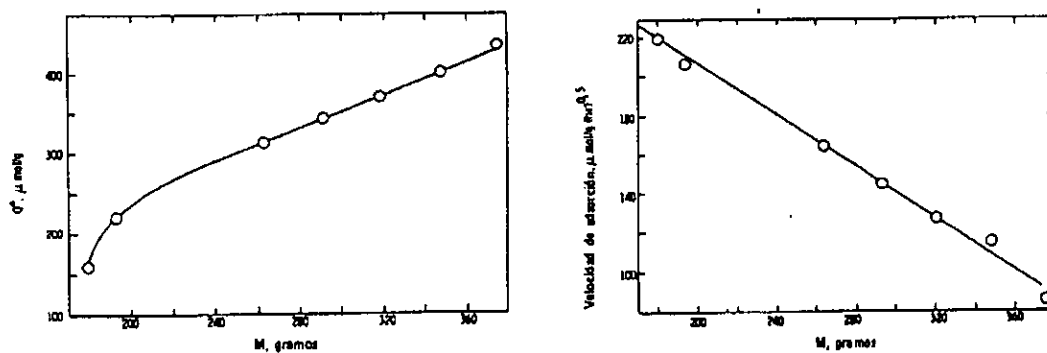
Al considerar la adsorción de una solución se debe tener en cuenta el hecho de que la solubilidad del soluto influye en gran parte en el control del equilibrio de adsorción. En general se puede anticipar una dependencia inversa entre el grado de adsorción de un soluto y su solubilidad en el disolvente a partir del cual ocurre la adsorción; esta es la regla de Lindelius (**Weber, 1979**). La adsorción de una serie alifática de ácidos orgánicos en agua sobre carbón activado aumenta en el orden siguiente fórmico, acético, propiónico, butírico, mientras que en tolueno como disolvente el orden de adsorción es el inverso.

Los efectos observados en las relaciones entre solubilidad y adsorción pueden interpretarse diciendo que, para que la adsorción tenga lugar, es preciso romper una especie de posible enlace entre soluto y disolvente. Cuanto mayor es la solubilidad más fuerte es el enlace soluto-solvente y menor es el grado de adsorción.

En general, la solubilidad de cualquier compuesto orgánico disminuye al aumentar la longitud de la cadena, debido a que el compuesto es más parecido a un hidrocarburo, por así decirlo, a medida que aumenta el número de átomos de carbono. Esto constituye la segunda regla principal concerniente a la relación entre adsorción y naturaleza del soluto, la regla de Traube. Según esta regla, la adsorción en disolución acuosa aumenta a medida que se avanza en la serie; esto se debe a que conforme mientras más largas son las cadenas más aumentan las repulsiones entre las moléculas de soluto y las moléculas de agua. La regla de Traube es un caso especial de la regla de Lindelius (**Weber, 1979**).



En la Figura 1.6 se representa el efecto sobre la capacidad de adsorción (a) y sobre la velocidad de adsorción (b) para una serie de compuestos tipo alquilbencenos conforme aumenta el peso molecular. A partir de la Figura 1.6(a), se observa que un aumento de un átomo de carbono en el comienzo de la serie, cuando la molécula principal es relativamente hidrofóbica, produce un aumento del 50% de la capacidad máxima de adsorción ( $Q^0$ ), mientras que un incremento de dos átomos de carbono en la longitud de la cadena desde  $C_6$  a  $C_8$ , donde la molécula principal comienza a ser relativamente hidrofóbica, produce un incremento del 10%, y entre  $C_{12}$  y  $C_{14}$  del 9% solamente.



(a) Efecto sobre la capacidad de adsorción (b) Efecto sobre la velocidad de adsorción  
(Resultados obtenidos para una serie de alquilbencenos sulfonados que varían desde el ácido no sustituido hasta el tetraetilbenceno (Weber y Morris, 1965)

**Figura 1.6. Efecto del peso molecular de los solutos sobre la capacidad de adsorción**

En cuanto a la velocidad de adsorción, la Figura 1.6 (b) muestra que la adsorción procederá tanto más rápidamente cuanto menor sea peso molecular de la molécula del adsorbato, para una serie homogénea dada. Las moléculas largas de una clase química de compuestos pueden ser adsorbidas más rápidamente, que las más pequeñas de otra clase. La variación geométrica de las moléculas parece ser que tiene menos influencia sobre las condiciones de equilibrio que la longitud de la cadena (Weber y Morris, 1963).



La mayor parte de compuestos de las aguas y aguas residuales son, o pueden ser potencialmente, especies iónicas. Los ácidos, tales como los alquilbencensulfonados, ácidos grasos, especies fenólicas, aminas y muchos plaguicidas constituyen algunos de los materiales y clases de materiales que tienen la propiedad de ionizarse bajo condiciones apropiadas de pH. El carbón activado lleva comúnmente una carga superficial neta negativa **Bean y col. (1964)** la cual se cree que es de gran importancia para la adsorción; además muchas de las propiedades físicas y químicas de ciertos compuestos varían drásticamente después de la ionización.

Las observaciones principales relativas a los efectos de la ionización sobre la adsorción concluyen que, mientras los compuestos tengan una estructura simple, la adsorción es mínima para las especies cargadas y máxima para las especies neutras. A medida que los compuestos son más complejos, el efecto de la ionización tiene menos importancia.

El descenso de la adsorción con el aumento de la ionización ha sido observado para varios tipos de ácidos orgánicos. Por ejemplo, la adsorción del ácido propiónico sobre carbón disminuye marcadamente al aumentar el pH hasta un valor mínimo en el rango de pH 3.5 - 5.5; en el caso de la adsorción del ácido succínico se ha observado que la velocidad desciende hasta un mínimo para el pH entre 4.0 y 7.0, es decir la adsorción decrece a medida que la polaridad aumenta, aún cuando al carbón activado es relativamente polar. Existen estudios de compuestos anfóteros que indican una adsorción máxima en el punto isoelectrónico, o sea al pH en el cual los extremos ácido o básico del compuesto están ionizados y el compuesto tiene una carga neta igual a cero ,(Weber, 1979).

### **1.2.3.2 Naturaleza del adsorbente**

La naturaleza fisicoquímica del adsorbente es sin duda uno de los factores más importantes en los estudios de adsorción. La estructura porosa, la distribución de los poros y los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado (ver



sección 1.2.2.2) determinarán la velocidad y la capacidad de adsorción de un soluto o de un grupo de solutos. Además dichas propiedades del carbón activado serán determinados en cuanto a la selectividad de adsorción de uno u otro soluto en el caso de mezclas. Al explicar muchas de las relaciones observadas asociadas con la adsorción de materiales en solución por el carbón, es esencial considerar la estructura física de este adsorbente, ya que el tamaño y distribución de los capilares (microporos) y los canales o intersticios (macroporos) parece ser que juegan un papel importante en el proceso de adsorción (Figura 1.7).



*Figura 1.7. Diagrama idealizado de la estructura porosa de un carbón activado*

### **1.2.3.3 Efecto del pH**

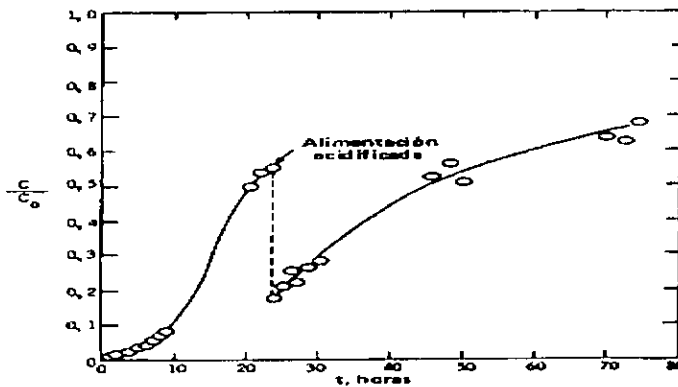
Debido a que los iones hidronio e hidroxilo de algunos carbonos activados presentan una capacidad de adsorción, la adsorción de iones del adsorbato viene influenciada por el pH de la solución. El pH influye en la adsorción ya que gobierna el grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos.

En general, la adsorción de los contaminantes típicos del agua aumenta al disminuir el pH. En muchos casos, esto puede obedecer a la neutralización de las cargas negativas del carbón debido al aumento de la concentración de los iones hidronio; por lo tanto se reduce el impedimento a la difusión y se hace disponible más



superficie activa del carbón. Este efecto puede variar según el tipo de carbón, debido a que las cargas en las superficies del carbón dependen de la composición de las materias primas y de la técnica de activación.

Una solución de alquilbenceno sulfonado con un pH ligeramente inferior al neutro se pasó a través de una columna hasta que el cociente entre la concentración del efluente y la alimentación,  $C/C_0$ , alcanzó el valor de 0.55 (Figura 1.8). En este momento el pH de la alimentación descendió hasta 2.5 por la adición de ácido fosfórico concentrado; este descenso del pH aumentó considerablemente la adsorción y disminuyó drásticamente la concentración del soluto en el efluente.



**Figura 1.8. Efecto del pH sobre la adsorción del alquilbenceno sulfonado en una columna de carbón activado (Weber y Morris, 1965).**

#### **1.2.3.4 Temperatura**

Las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas; por lo tanto el grado de adsorción suele aumentar al disminuir la temperatura. Las variaciones de entalpia en la adsorción suelen ser del orden de las correspondientes a reacciones de condensación o cristalización. Así pequeñas variaciones de temperatura no alteran de manera significativa el proceso de adsorción (**Weber, 1979**).



### 1.2.4 Principales parámetros para evaluar los carbones activados (Degrémont, 1999)

- **Número de yodo**

Este parámetro indica los miligramos de yodo que puede adsorber un gramo de carbón activado y es directamente proporcional al área superficial del carbón. Se expresa en miligramos de yodo por gramo de carbón. Un dato curioso es que el número de yodo, en mg de  $I_2/g$ , equivale aproximadamente al área superficial del carbón activado, en metros cuadrados de superficie por gramo de carbón (Degrémont, 1999).

- **Diámetro de poro**

El diámetro de los poros del carbón activado se expresa en Angstrom ( $\text{\AA}$ ). Es importante que el diámetro de la mayoría de los poros del carbón, sea ligeramente mayor al diámetro de la molécula que se desea retener. Si el diámetro es muy pequeño, la molécula no entrará en el poro y el carbón no será útil. Si el diámetro es demasiado grande, la molécula únicamente será retenida por una cara del poro, y la retención será ineficiente. El 95% de los poros del carbón activado de cáscara de coco son microporos (Durán-Moreno, 1997).

- **Contenido de cenizas**

Este parámetro se expresa como un porcentaje de la masa total del carbón activado. Las cenizas son silicatos, óxidos metálicos y otras sales, diferentes al carbón, y que por lo tanto, no colaboran con la adsorción.

En algunos casos pueden incluso afectar negativamente la adsorción. En aplicaciones de recuperación de solventes volátiles, las cenizas pueden causar ignición del carbón, por lo que deben eliminarse antes de usar el carbón, mediante lavados con ácido clorhídrico.



- ***Dureza***

La dureza de un carbón activado se expresa en valores que van del 0 al 100, siendo más duro un carbón mientras tiene un número de dureza mayor. Esta propiedad es fundamental, cuando el rompimiento del mismo afecta la operación del sistema en que se aplica. Dos casos especiales en los que se requieren carbones de alta dureza, cuando se somete el carbón a retrolavados constantes y cuando se desea reactivar el carbón en varias ocasiones para maximizar la vida útil de este material (**Durán-Moreno, 1997**).

Se han practicado pruebas de dureza, pero no se ha adoptado ninguna de manera genérica. La mayoría de estas pruebas miden la cantidad de finos fijadas arbitrariamente para efectuar el experimento.

- ***Tamaño de partícula***

Esta propiedad es importante, pues de ella dependen de la caída de presión que tendrá el líquido en los filtros. Sin embargo, normalmente se elige el tamaño más pequeño posible (que no provoque una caída de presión muy alta) pues a menor tamaño, un carbón tiene mayor velocidad de adsorción. Existen aplicaciones específicas para cada carbón con determinado tamaño de partícula, el carbón activado peletizado o granular de varios tamaños de malla (8x14,8x30,12x16, etc.) son utilizados en la adsorción de gases y limitadamente para purificación de soluciones. La eficiencia de adsorción aumenta conforme el tamaño de partícula disminuye (**Degrémont, 1999**).

- ***Resistencia a la abrasión***

Los carbones activados granulares utilizados para el tratamiento de agua municipal están expuestos a fuerzas externas durante el transporte, el cargado de los filtros





los retrolavados. Estas fuerzas pueden causar que los granos de carbón se rompan y generen finos. Dos métodos para determinar la dureza y por lo tanto la durabilidad del carbón activado son: La prueba de abrasión por agitación y la prueba de abrasión Ro-Tap. La primera es utilizada para carbones poco duros y de baja densidad como los lignito o los de madera. La segunda para carbones duros como los de origen bituminoso o de cáscara de coco.

- ***Capacidad de adsorción***

El método óptimo para determinar la efectividad del carbón activado es haciendo pruebas con el agua a tratar. Por otro lado, se han desarrollado métodos para estimar la capacidad del carbón. Estas pruebas utilizan soluciones con altas concentraciones de adsorbatos para reducir el tiempo requerido para obtener resultados. Los productores de carbón activado sugieren el uso de diferentes tipos de adsorbatos según el uso que se le vaya a dar al carbón. Por ejemplo, el azul de metileno cuando se requiera eliminar algunos olores y sabores químicos; o adsorción de yodo para calcular el área superficial total del carbón.

### **1.2.5 Métodos de regeneración del carbón activado**

El carbón activado es un material caro por lo que su uso es reservado para aplicaciones en las que se requiera un agua de alta calidad. Debido a su alto costo de adquisición, es común que el carbón sea regenerado con el fin de utilizarlo varias veces una vez que su capacidad de adsorción haya sido agotada.

Los métodos de regeneración comúnmente empleados son de tipo: Térmico, químico y biológico (**Roolor y col., 1982**).



- ***Regeneración térmica***

Con este método de regeneración se eliminan prácticamente todos los contaminantes orgánicos retenidos por adsorción física o química. También se remueven algunos compuestos inorgánicos. Una desventaja de este método es que se destruye los óxidos y grupos superficiales presentes en la superficie del carbón activado. Este método es el más utilizado sobre todo para carbones activados que han sido utilizados para la decoloración de efluentes o en casos donde se ha eliminado o el carbón ha estado expuesto a cloraminas, permanganato de potasio, ozono y otros agentes oxidantes.

- ***Regeneración química***

Cuando las partículas de un carbón activado presentan un color blanco y gris claro, lo más probable es que tengan depósitos importantes de carbonato o de hidróxido de calcio. Para eliminar estos depósitos se puede utilizar cualquier tipo de ácido fuerte, pero el clorhídrico es el más común.

En ciertas aplicaciones también es común el empleo de base fuertes para regenerar un carbón activado que haya sido utilizado para adsorber ácidos débiles o compuestos inorgánicos con una tendencia ligeramente ácida como en el caso de los fenoles (**Zhou, 1992**).

**Chiang y col. (1997)**, reportaron que a medida que se incrementa el peso molecular del adsorbato decrece la eficiencia de regeneración química, esto es aplicable para compuestos fenólicos y bencílicos. En tanto que para compuestos derivados del naftaleno la eficiencia de regeneración aumenta proporcionalmente con el peso molecular del adsorbato. Estos investigadores compararon las eficiencias de



regeneración que se obtendrían por los métodos de regeneración térmica y química para un carbón saturado con distintos adsorbatos orgánicos. La conclusión general de este trabajo es que el tratamiento químico fue más efectivo que el térmico. A continuación se presentan los resultados más importantes de dicha investigación.

### **Comparación de una regeneración térmica contra una regeneración química**

**Chiang y col. (1997)**, realizaron diversas pruebas de laboratorio con un mismo carbón activado IONAC D-50 (Syborn), comúnmente empleado en Taiwan para el tratamiento de aguas, al cual se le aplicó la regeneración química y térmica. Se realizaron pruebas con 8 compuestos aromáticos, con los cuales se saturó individualmente muestras del carbón activado. En cada caso se determinó la capacidad máxima de adsorción con el modelo de Langmuir. Posteriormente las muestras de carbón se sometieron a tratamientos de regeneración tanto térmica como química. Finalmente se realizaron nuevos ensayos de adsorción determinándose la nueva capacidad máxima de adsorción después de la regeneración. En las Tablas 1.4 y 1.5 se muestran los resultados obtenidos cuando se aplicó una regeneración térmica y una química, respectivamente.

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 1.3, los ensayos de regeneración térmica que se realizaron a distintas condiciones de temperatura y de presión no muestran una relación directa con la estructura del adsorbato con el que se saturó el carbón activado. Sin embargo, si se verifica una relación directa entre el cociente de los pesos del carbón antes y después de la regeneración con respecto a la eficiencia de dicho proceso.



**Tabla 1.3 Comparación de la eficiencia de la regeneración térmica y el carbón activado agotado con varios compuestos aromáticos (Chiang, 1997).**

Adsorbato	Temperatura de operación (T °C)	Presión del vapor regenerante (atm)	Coefficiente de Peso perdido $P_i/P_v$	Capacidad máxima de adsorción antes de regeneración (mg/g)	Capacidad de máxima de adsorción. después de regeneración (mg/g)	Eficiencia de regeneración en (%)
Fenol	900	0.00	1.06	166	166	70
	800	0.12	1.04	166	119	72
	875	0.12	0.95	166	142	86
	900	0.12	0.90	166	146	88
2-Aminofenol	900	0.08	1.03	460	349	76
	900	0.12	1.00	460	359	78
Anilina	900	0.05	1.00	188	154	82
	875	0.08	0.95	188	150	80
$\alpha$ -Cloronaftaleno	900	0.12	1.00	20	16	78
Clorobenceno	900	0.12	1.00	294	214	86
	875	0.12	0.90	294	265	90
$\beta$ -Naftol	900	0.08	1.10	500	300	60
	900	0.12	1.00	500	380	76
Naftaleno	900	0.08	1.05	540	335	62
	900	0.12	1.10	540	421	78
$\alpha$ - Naftilamina	900	0.08	1.10	400	200	50
	900	0.12	1.00	400	300	75

En la Tabla 1.4 se muestran los resultados obtenidos cuando se utilizó el método de regeneración química utilizando el etanol como solvente. De esta tabla se observa que existe una relación directa entre las eficiencias de regeneración con respecto a las estructuras moleculares de los adsorbatos. La eficiencia de regeneración química del carbón activado con compuestos derivados del fenol, del benceno y del naftaleno se encuentran en el intervalo de 15.15 a 96.8%.

De estos resultados se destaca que las eficiencias de regeneración del carbón saturado con naftaleno y  $\beta$ -naftol son de 15.2% y 27.81 %, respectivamente, estas eficiencias son muy bajas con respecto a las obtenidas con el tratamiento térmico.

La eficiencia de regeneración del carbón activado con compuestos fenólicos como fenol, 2-clorofenol y  $\beta$ -naftol regenerados por alcohol, amina, cloramina y otros solventes orgánicos poseen una alta eficiencia de regeneración que otros regenerantes químicos que presentaron una eficiencia regeneración que podría ser mantenida satisfactoriamente con los solventes orgánicos seleccionados.

**Tabla 1.4 Eficiencia de la regeneración química del carbón activado con distintos compuestos aromáticos (solvente etanol) (Chiang, 1997).**

Adsorbato	Con. del influente (mg/L)	Carga superficial (gpm/ft <sup>2</sup> )	Capacidad de adsorción antes de regeneración (mg/g)	Capacidad de adsorción después de regeneración (mg/g)	Eficiencia de regeneración (%)
Fenol	970	0.79	149.63	121.36	81.11
2-Aminofenol	2500	0.79	460.17	254.01	55.20
Anilina	800	0.79	157.57	152.53	96.80
$\alpha$ -cloronaftaleno	600	0.79	20.05	10.58	52.75
Clorobenceno	1000	0.79	292.54	149.78	51.20
$\beta$ -Naftol	8000	0.79	508.38	141.38	27.81
Naftaleno	8920	0.79	537.53	81.44	15.15
$\alpha$ -Naftilamina	1000	0.79	408.23	171.91	42.11

De tal forma que el tratamiento químico empleando solventes orgánicos para la regeneración del carbón activado saturado con naftaleno o  $\beta$ -Naftol, muestra una eficiencia de regeneración de solamente 15.2 - 27.81%, lo cual es mucho más bajo que aquellos en los que el tratamiento térmico fue introducido. Es además notado que el costo de construcción requerido para la regeneración química es mucho más elevado y se incrementa con la cantidad de adsorbato en el adsorbente. Como resultado de esto la regeneración química no podría ser aplicada al carbón activado que se encuentra saturado con naftalenos (o  $\beta$ -naftol), debido a su alto costo requerido. Pero ciertamente los adsorbatos como el fenol y anilina, presentan una eficiencia satisfactoria la cual puede ser obtenida por este tipo de regeneración.

Para recuperación de solventes, la regeneración térmica con vapor es normalmente aplicada. Después de la saturación del carbón, vapor a 130°C se introduce en el lecho a contracorriente con respecto a la dirección del flujo de agua tratada. Para solventes con altas temperaturas de ebullición, la temperatura y la presión del vapor deben ser incrementadas. A una temperatura dada, los solventes se volatilizan y son transportados a un condensador por el vapor. Después de una separación de fases, el agua puede ser posteriormente tratada por aireación.



- ***Regeneración mediante modificación del pH en solución acuosa***

Cuando la capacidad de retención de un adsorbato específico depende del valor del pH, puede aprovecharse esta condición para desorberlo, regenerando así al carbón. Este método sólo se aplica en procesos muy específicos en los que el carbón ha adsorbido un solo compuesto como el fenol.

- ***Regeneración con vapor de agua***

Consiste en hacer circular vapor a través de la cama de carbón, sin permitir que éste se condense, como en el caso de la sanitización con vapor. De esta manera se adsorben las moléculas orgánicas con una volatilidad menor o aproximadamente igual a la del agua y que habían sido retenidas por adsorción física. El carbón se somete a ciclos alternativos de adsorción-desorción, donde el primero retiene al solvente hasta que el carbón se satura; en el segundo, desorbe el solvente y la mezcla de éste y el vapor de agua se separa por decantación o destilación.

- ***Regeneración con gas inerte***

Muy similar a la regeneración con vapor y aunque ambos regeneran al carbón por calentamiento eliminando contaminantes de la superficie del carbón. El vapor generalmente se usa cuando el adsorbato es relativamente inmisible en agua, como el tolueno y solventes clorados. Si el vapor se usa para compuestos recuperados del vapor condensado. Alternativamente, el gas inerte caliente se puede usar en los casos en los que el adsorbato es miscible en agua, como en el caso de la acetona y metanol. Usando un gas inerte en esas aplicaciones, la purificación del fluido desorbido se facilita. En lugar de la destilación, la corriente de vapor simplemente se enfría hasta que el adsorbato se condense.



- ***Regeneración biológica***

En los sistemas de carbón activado utilizados en el tratamiento de aguas, es común el desarrollo de una actividad biológica en la superficie de los granos del carbón activado. Esta situación se consideraba indeseable hasta el inicio de los años setenta. Posteriormente, varios estudios revelaron que este desarrollo biológico tenía efectos favorables sobre la calidad del agua tratada. Efectivamente se encontró que la actividad biológica eliminaba una fracción importante de la materia orgánica disuelta contribuyendo a incrementar la eficiencia global del tratamiento. Además, se notó que en los sistemas donde se permitía un crecimiento biológico controlado, el carbón activado podía utilizarse durante periodos más largos antes de requerir ser regenerado. Este fenómeno fue designado con el término de biorregeneración. A la fecha se encuentra en la literatura una enorme cantidad de artículos científicos que tratan sobre el tema del desarrollo biológico en los filtros de carbón activado. A pesar de ello aún existen ciertas dudas de la relación que se da entre los fenómenos de adsorción y de biodegradación que se verifican en dichos sistemas. La presentación de dichos estudios son objeto de los siguientes dos capítulos de este trabajo.

### **Disposición final del carbón activado saturado**

El carbón activado que es utilizado en el tratamiento de aguas, una vez que haya sido regenerado varias veces a que éste ya no pueda seguirse utilizando debe ser desechado. El carbón activado saturado no se clasifica como un residuo peligroso, de acuerdo con la normatividad mexicana vigente (NOM-052-ECOL-93), por lo tanto este material puede ser dispuesto en rellenos sanitarios, como cualquier otro residuo sólido no peligroso.



## CAPÍTULO 2. APLICACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS

El carbón activado, por ser un material altamente efectivo para retener compuestos orgánicos e inorgánicos en su superficie porosa, es ampliamente utilizado tanto en la producción de agua potable como en el tratamiento de aguas residuales de todo tipo. En este capítulo se hará una presentación general de dichas aplicaciones y se mencionarán brevemente algunas otras en las que se utiliza la adsorción sobre carbón activado como un proceso de separación en la industria.

### 2.1 PANORAMA HISTÓRICO

El uso del carbón activado en el tratamiento de aguas se remonta a varios siglos atrás; **Weber (1984)** hace mención de un manuscrito Sankrit (India, 200 A.C.) en el que se propone guardar el agua en recipientes de cobre, de exponerla al sol y posteriormente pasarla a través de carbón para eliminar los malos olores y sabores del agua. Las primeras aplicaciones "modernas" del carbón activado se sitúan hacia el fin del siglo XVII cuando **LOWITZ**, en 1786 utilizó carbón para decolorar soluciones acuosas. La producción comercial del carbón activado comienza en principios de este siglo (**Huang, 1978; Tien, 1994**).

En plantas de producción de agua potable, la primera aplicación del carbón activado tuvo lugar en Reading, Inglaterra en 1910. El carbón activado fue utilizado para eliminar el exceso de cloro del agua que había sido voluntariamente sobreclorada para oxidar la materia orgánica presente en ella. En el caso del tratamiento de aguas residuales, las primeras plantas utilizando carbón activado fueron instaladas en Hamm, Alemania, en 1929 y en Michigan, EEUU, en 1930 (**Rice, 1980**).

En 1978, la agencia americana para la protección del ambiente (**U.S. EPA, 1991**) recomienda oficialmente la utilización del carbón activado en las plantas de





producción de agua potable, susceptibles de recibir efluentes contaminados con compuestos orgánicos sintéticos (**Symons, 1984**). Desde entonces, las plantas potabilizadoras que cuentan con sistemas de carbón activado se han multiplicado rápidamente en los países desarrollados. En Francia, la primera planta de producción de agua potable que contó con carbón activado fue instalada en 1970 (Vigneux-sur-Seine). En esta planta, el arena de los filtros fue reemplazada con carbón activado.

Actualmente, el tratamiento de agua con carbón activado es considerada una tecnología de nivel terciario y se considera la mejor tecnología disponible (Best Available Technology, BAT) para la eliminación de compuestos orgánicos sintéticos (SOC, por sus siglas en inglés). De esta manera, la eficiencia de eliminación de SOC por otras tecnologías es comparada con la obtenida con carbón activado.

## 2.2 FUNCIONES DEL CARBÓN ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS

En el tratamiento de aguas, el carbón activado puede desempeñar una triple función: Este material puede funcionar como material adsorbente, como soporte biológico y como reductor químico (**Tien, 1994; Durán-Moreno 1997**).

En efecto, las importantes estructuras porosas que presentan estos materiales ofrecen áreas enormes para la fijación de compuestos orgánicos en sitios específicos. Asimismo, la rugosidad de la superficie representa un ambiente muy favorable para la fijación y desarrollo de microorganismos quienes aprovechan como substratos los compuestos orgánicos en solución y los retenidos por adsorción **Jonge y col. (1996)**. Las propiedades de reductor químico del carbón activado se deben a la importante deslocalización electrónica en su estructura. Esta última propiedad permite la eliminación del exceso de los oxidantes químicos, ozono y cloro, utilizados en el tratamiento de aguas.



El carbón activado puede ser empleado para la remoción de sustancias tóxicas, compuestos orgánicos solubles como pigmentos, plaguicidas compuestos orgánicos heterocíclicos y aromáticos que pueden ser efectivamente removidos por el carbón activado **Chiang y col. (1997)**.

## **2.3 TIPOS DE CARBÓN ACTIVADO**

El carbón activado puede ser utilizado en polvo (CAP) o en granos (CAG) en función de varios criterios técnicos y económicos. Las instalaciones de CAP requieren una inversión inicial menos importante que la de CAG. Por el contrario éstas últimas requieren de costos de operación menos bajos debido principalmente a la posibilidad de regenerar el CAG mientras que el CAP no es reutilizado. Además los lechos de carbón activado permiten la fijación de microorganismos que contribuyen a mejorar las eficiencias del tratamiento lo que conlleva a una vida útil del carbón activado más larga. A continuación se dan algunos detalles adicionales sobre la utilización de ambos tipos de carbones activados.

### **2.3.1 Carbón activado en granos**

En plantas industriales de tratamiento de agua y de aguas residuales, se implementa el CAG en instalaciones similares a las de los filtros de arena. En estas instalaciones el carbón activado desempeña no solamente una función de adsorbente sino también de material filtrante por lo que los lavados de los lechos de carbón son frecuentes. Los filtros de carbón activado son generalmente instalados después de los filtros de arena lo que permite utilizar granos de granulometría pequeña (0.5 – 0.8 mm) permitiendo que los lavados sean menos frecuentes favoreciendo así el desarrollo de una actividad biológica sobre el carbón activado lo que conlleva a su vez a un espaciamiento más importante entre cada regeneración del CAG (Foto 2.1a).



### 2.3.2 Carbón activado en polvo

Típicamente, del 65 al 95 % de las partículas del carbón activado en polvo pasan a través de mallas 325 (44  $\mu\text{m}$ ). En las instalaciones de producción de agua potable el CAP es introducido antes de los clarificadores siendo mezclado con los reactivos de floculación. Una de las principales ventajas de la utilización del CAP es la flexibilidad que permite en la operación de las plantas. Efectivamente, el CAP puede ser aplicado solamente cuando se detecten picos de contaminación importante o la llegada de contaminantes específicos (Foto 2.1b).

El CAP también es utilizado en el tratamiento de aguas residuales aplicándose por inyección directa en los tanques de aireación; el carbón activado adsorbe los compuestos tóxicos que podrían afectar la eficiencia de la operación de los tratamientos biológicos y facilita una posterior biodegradación de estos compuestos.

El CAP ha sido reemplazado paulatinamente por el CAG en la mayoría de las plantas potabilizadoras. La aplicación de éste involucra el contacto entre el adsorbente con la solución que será tratada y la separación después de un tiempo de contacto determinado. Para la separación se utilizan los procesos de coagulación-floculación y la sedimentación ó la filtración, o la combinación de ellos.

El uso del CAP presenta ciertas desventajas durante la etapa de separación entre el agua y el carbón activado saturado y se requiere un consumo importante de este tipo de carbón para lograr la eficiencia de adsorción que con el CAG se obtendría.

El CAP también ha sido utilizado para el tratamiento de aguas residuales en plantas de lodos activados. Los cuales poseen características similares a los contactores de una sola etapa, excepto que la recirculación del CAP con el lodo activado debe ser incluida en el análisis de diseño **Najm y col. (1993)**.



Cuando se realizan ensayos experimental de adsorción con carbón activado, para la determinación de los equilibrios de adsorción se prefiere el uso del CAP al del CAG debido que las cinéticas de adsorción con el primero son más rápidas y, en principio, la capacidad de adsorción es la misma en ambos casos.

### 2.3.3 Carbón peletizado

El carbón activado puede pulverizarse y posteriormente pueden moldearse en la forma de pequeños cilindros llamados "pelets", bajo presión o con la ayuda de agentes ligantes, como brea, alquitranes y glucosa, entre otros. Los pelets suelen ser cilíndricos debido a que normalmente se producen por extrusión (Foto 2.1c). Su principal ventaja consiste en que causan una menor caída de presión que los carbones granulares, aspecto que los hace muy útiles en la purificación de aire y gases en los que existe una baja presión disponible. Sin embargo también se utilizan algunas veces en la depuración de agua. Comercialmente se encuentran en diámetros de 0.8 a 5 mm, siendo el de 4 mm el más común (**Grosso, 1997**).

### 2.3.4 Otras presentaciones del carbón activado

Recientemente se han desarrollado comercialmente materiales impregnados con carbón activado en mallas textiles (Foto 2.1d), y en espumas. Estas presentaciones de carbón activado siguen aún reservadas para la depuración de corrientes gaseosas o para la recuperación de solventes en operaciones industriales. Estos materiales se montan en bastidores los cuales se colocan en reactores cerrados por los que se hacen pasar en flujo forzado las corrientes gaseosas a depurar (**LeBot, 1996; Duval, 1997**).



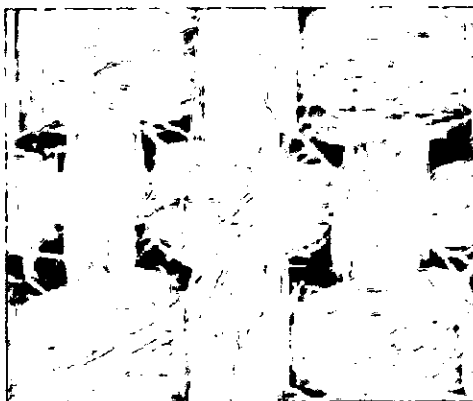
a) Carbón activado en granos



b) Carbón activado en polvo



c) Carbón activado peletizado



d) Carbón activado en fibras

<http://www.chemvironcarbon.com/ccl/index.htm>

**Foto 2.1. Presentaciones comerciales de carbón activado**



### 2.3.5 Ejemplos de carbones activados utilizados en el tratamiento de aguas

En la actualidad se han desarrollado diversos tipos de carbones activados comerciales de acuerdo a las necesidades de tratamiento de agua requerida. La Tabla 2.1 muestra diversos tipos de carbones activados comerciales empleados en la industria para la purificación de aguas industriales y residuales, evidentemente estos carbones activados son sólo algunos ejemplos de la infinidad de carbones activados comerciales que pueden encontrarse a nivel internacional, incluyendo México.

## 2.4 SISTEMAS DE ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO

Anteriormente se han mencionado las presentaciones más comunes en las que se puede encontrar el carbón activado. En el área del tratamiento de aguas, las presentaciones en granos y en polvo son básicamente las únicas utilizadas. A continuación se presenta una breve descripción de los sistemas en los que se utilizan estas dos presentaciones del carbón activado, ya sea en granos (CAG) o en polvo (CAP).

En el tratamiento de aguas, la adsorción utilizando carbón activado granular se puede llevar a cabo en reactores por lotes, en columnas o en reactores de lecho fluidizado o de lecho fijo, siendo éstos últimos los más comúnmente utilizados. Estos sistemas son fáciles de operar y en general ofrecen una máxima utilización de la capacidad de adsorción del carbón activado (**Reynolds y Richards, 1996**).



Tabla 2.1 Características de algunos carbones activados comerciales fabricados en México y Estados Unidos, (Degrémont, 1999).

Tipo de Carbón Activado	CLARIMEX CAGR	CLARIMEX CS	CLARIMEX CAGR-B	NobrAC MG	NobrAC M-9	Filtrisorb 300	Carbón Activado Granulado (SGL)	Filtrisorb 400
Materia prima	Lignito	Cáscara de coco activada con vapor	Hulla bituminosa activación con vapor	Carbón Mineral Bituminoso	Carbón Mineral Bituminoso	Carbón Bituminoso	Hulla bituminosa	Carbón Bituminoso
Propiedades	Diseñado para columnas de adsorción, susceptible a ser reactivado térmicamente.	Alta dureza y resistencia a la abrasión, lo que minimiza las pérdidas durante el retrolavado y regeneración	Alta dureza.	La diversidad de tamaños de poros le permite alojar diferentes contaminantes disueltos en agua	Puede alojar compuestos orgánicos no deseados	Empleado en Pre-tratamientos biológicos.	Carbón Granulado decolorante,	Empleado en Pre-tratamientos biológicos
Aplicación	Decoloración en fase líquida, adsorbe plaguicidas y herbicidas, químicos tóxicos y precursores de trihalometanos, empleado en las embotelladoras debido a su alta eficiencia en decoloración	Decoloración de agua, así como remoción de productos tóxicos, pesticidas, herbicidas y precursores de trihalometanos del agua.	Puede ser utilizado en columnas de lecho fijo o lecho móvil, con un mínimo de pérdidas durante los procesos de retrolavado y regeneración.	Adsorbe moléculas, como colorantes y pequeños como solventes	Purificación de diversos fluidos como: aceites vegetales, bebidas alcohólicas, miel, jarabe de sorgo.	Remoción de contaminantes orgánicos de aguas de desechos municipales e industriales.	Diseñado para lechos fijos y móviles y baja resistencia al flujo con líquidos de alta viscosidad.(pe troquímicos)	Remoción de contaminantes orgánicos de aguas de desechos municipales e industriales.



Tabla 2.1 Características de algunos carbones activados comerciales fabricados en México y Estados Unidos (Degrémont, 1999).  
(continuación).

Fabricante	CLARIMEX, S.A. DE C.V. México.	CLARIMEX, S.A. DE C.V. México.	CLARIMEX, S.A. DE C.V. México.	Nobrac Mexicana S.A. de C.V. México.	Nobrac Mexicana S.A. de C.V. México.	Calgon Carbon Corporación. EE.UU	Calgon Carbon Corporation	Calgon Carbon Corporation. EE.UU
Precaución	Evitar inhalar el polvo de carbón durante periodos prolongados	Evitar inhalar el polvo de carbón durante periodos prolongados	Evitar inhalar el polvo de carbón durante periodos prolongados	Evitar inhalar el polvo de carbón durante periodos prolongados	--	--	--	--
No. Abrasión	80 (Método NBS)	95 (Método ASTM)	80 (Método ASTM)	-	--	75	75	75
Granulometría	8X30- M30 5% max.	12X40 -M40 5% max.	8X30 -M30 5% Max.	8X30	8X30 -M30 5% Max.	8X30	8X30	8X30
No. Yodo (mg. I <sub>2</sub> /g)min.	650	500	900	700	700	900	900	1000
Densidad aparente (g/mL)	0.38	0.45-0.52	0.47	0.45-.50	0.45-0.50	--	0.52	--
Área Superficial (Método N <sub>2</sub> BET m <sup>2</sup> /g)	650	550	1050	--	--	--	900-1000	--
pH	4-7	8-10	Alcalino	8.5-10.5	8.5-10.5	--	--	--
Diámetro promedio poro (Å)	56	-	30	--	--	--	--	--
Volumen de poro (mL/g)	0.95	0.32	0.80	--	--	0.8-1.0	0.85	0.55-0.75





Los lechos fijos ofrecen las siguientes ventajas:

- Funcionamiento continuo, más limpio.
- Utilización más eficiente del carbón activado, esto es, se adsorben más impurezas por kilogramo de carbón.
- Menos equipo, lo cual implica menor espacio en la planta.
- Calidad mejorada del producto, lo cual lleva consigo ausencia de color, olor y sabor
- En cuanto a la reactivación, ésta puede ser llevada a cabo a través de un tratamiento químico sin retirar el carbón de las columnas. En otros casos es mejor utilizar el equipo de procesamiento de alta temperatura tal como hornos, por ejemplo los rotatorios a fuego directo.

Los lechos fluidizados funcionan en flujo ascendente haciendo pasar el agua a tratar (generalmente residual) a través del lecho de carbón granular a una velocidad suficiente para expandir el lecho, formando un soporte fluidizado. Las partículas del medio proporcionan una área superficial vasta para el crecimiento biológico, siendo el crecimiento de cinco a 10 veces más grande que el de un sistema convencional. En este sistema no es necesario del proceso de sedimentación, sólo cuando es necesario se purga el exceso de biomasa.

#### **2.4.1 Sistemas que utilizan carbón activado en polvo**

El carbón activado en polvo (CAP) es utilizado tanto en la producción de agua potable como en el tratamiento de aguas residuales. En el primer caso, el CAP es comúnmente adicionado en los sistemas de coagulación-floculación para amortiguar picos de contaminación, como por ejemplo de plaguicidas. Esta práctica permite una flexibilidad mayor de la operación de los sistemas antes mencionados porque el CAP es adicionado únicamente cuando es necesario. Sin embargo, esta práctica también presenta la desventaja de no poder recuperarse el CAP, el cual es evacuado con los lodos químicos y, por lo tanto, se tienen altos costos de operación. El uso del CAP en



las plantas de potabilización es rápidamente desplazado por la instalación de unidades de carbón activado en grano.

En el caso del tratamiento de aguas residuales, el CAP es adicionado en los tanques de aireación de los sistemas de lodos activados. En dichos activados, el CAP tiene también la función de amortiguar los picos de contaminación por compuestos tóxicos que pudieran afectar la actividad biológica. Estos sistemas serán descritos con detalle en el capítulo 3.

## **2.5 APLICACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO EN LA PRODUCCIÓN DE AGUA POTABLE**

El carbón activado se utiliza desde hace mucho tiempo en la potabilización del agua, este material remueve compuestos orgánicos e inorgánicos responsables de olores y sabores, o destrucción del cloro libre residual que permanece después de la etapa de desinfección. Los recientes estudios realizados muestran que el carbón activado puede retener los contaminantes orgánicos y sintéticos muy dañinos.

Las fuentes convencionales para la producción de agua potable son de tipo subterráneo o superficial. En ambos casos, el carbón activado es utilizado principalmente para la eliminación de materia orgánica aunque existen algunos reportes de su uso para la eliminación de metales. En el primer caso, la contaminación por materia orgánica natural es baja de hecho, con agua subterránea libre de contaminación se requiere únicamente de una desinfección para ser consumida como agua potable. Sin embargo, cada vez es más frecuente que los acuíferos se contaminen por lixiviados de suelos contaminados. Estos contaminantes pueden ser metales pesados, hidrocarburos, compuestos orgánicos volátiles, etc. En estos casos, es indispensable el uso del carbón activado para producir agua potable a partir de la fuente antes mencionada.

En el caso de la aplicación del carbón activado para producir agua potable a partir de fuentes superficiales, su uso se justifica por la eliminación de compuestos orgánicos



sintéticos que no son eliminados por los procesos convencionales de potabilización (coagulación-floculación, filtración con arena y desinfección). El principal problema del uso de fuentes superficiales para la producción de agua potable es la gran cantidad de materia orgánica natural (MON) que éstas contienen, porque esta MON interfiere con la adsorción de los contaminantes prioritarios que se desean eliminar. Debido a la importancia del estudio de la MON en sistemas de adsorción con carbón activado, se considera necesaria la inclusión de la sección siguiente en la que se hace una presentación general de los compuestos que constituyen la MON y del tipo de contaminantes que se eliminan con carbón activado en los procesos de producción de agua potable.

### **2.5.1 Contaminantes removidos con carbón activado en los sistemas de producción de agua potable**

Los contaminantes orgánicos presentes en fuentes de abastecimiento de agua potable, tanto superficial como de pozo, pueden clasificarse en:

- Materia orgánica natural (MON)
- Compuestos orgánicos sintéticos (COS)
- Compuestos orgánicos volátiles (COV)
- Compuestos cancerígenos

La Materia Orgánica Natural (MON) consiste en moléculas poliaromáticas complejas, clasificadas en forma amplia como sustancias húmicas, con tamaños moleculares de entre aproximadamente 300 y 300,000 daltons. Algunas de estas moléculas pueden eliminarse mediante coagulación, sedimentación y filtración. La fracción húmica se adsorbe débilmente, ya que el tamaño de sus moléculas es mayor que el de la mayoría de los poros del carbón, dando como resultado, que estos últimos compuestos saturan el carbón activado y bloqueen los poros reduciendo la capacidad de adsorción de moléculas de menor tamaño.



Los Compuestos Orgánicos sintéticos (COS), provienen de las cargas residuales de origen industrial o municipal, de productos químicos agrícolas y urbanos y de los lixiviados de residuos sólidos cuya disposición final es inadecuada. El carbón activado también retiene compuestos biodegradables. Sin embargo, para grandes volúmenes de agua, es más económico el tratamiento biológico de estos compuestos.

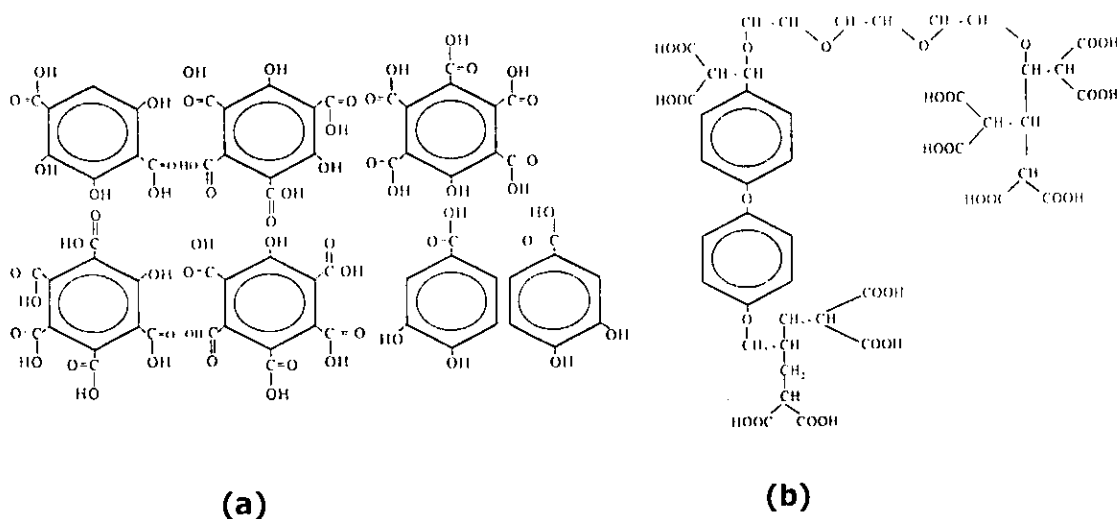
Los compuestos orgánicos volátiles (COV) y los compuestos cancerígenos pueden considerarse, con sus excepciones, como subclasificaciones de los COS. Entre los COV se encuentran también compuestos naturales provenientes derivados de operaciones de refinación del petróleo como el benceno, tolueno, xilenos, etc.

A continuación se hace una descripción más detallada de las familias de compuestos antes mencionadas.

#### **2.5.1.1 *Materia orgánica natural (MON)***

Las sustancias húmicas constituyen el 25 % de carbono orgánico total en el mundo y 50% del carbono orgánico en los océanos y aguas dulces. Las sustancias húmicas se definen como Materia Orgánica Natural (NOM), o Materia Orgánica Disuelta (MOD). Con base en su solubilidad, las sustancias húmicas se han dividido en ácidos fúlvicos y ácidos húmicos y sus respectivas sales. Los primeros se caracterizan por ser solubles a pH de 2 y son adsorbidos en resinas apolares, mientras que los ácidos húmicos son insolubles a pH 2 (**Benschoten y col., 1990a; Rebuhun y Lurie, 1993**).

Los pesos moleculares atribuidos a los ácidos húmicos están dentro del rango de  $5 \cdot 10^3$  a  $10^5$  mientras que los ácidos fúlvicos están dentro del rango de 500 a  $5 \cdot 10^3$  (g/mol) (**Rebuhun y Lurie, 1993**). Los ácidos fúlvicos se encuentran en mayor proporción en los cuerpos naturales de agua (**Thurman, 1995**). En la Figura 2.1 se muestran las estructuras hipotéticas de las sustancias húmicas según distintos autores.



**Figura 2.1 Estructuras hipotéticas de las sustancias húmicas (a) según Gamble y Schnitzer (1974); (b) según Berrmann (1978) (Rebuhun y Lurie, 1993)**

**Rebuhun y Lurie (1993)** reportan que las sustancias húmicas contienen en su estructura anillos aromáticos con grupos funcionales fenólicos y carboxílicos, los cuales pueden encontrarse protonados o deprotonados dependiendo del pH y que estos grupos son los responsables directos de la formación de los flóculos entre los iones aluminio-MON en los procesos de coagulación-floculación **Gregor y col. (1997)**.

La adsorción de la MON sobre carbón activado es un proceso muy complejo. La efectividad de este proceso para eliminar la materia orgánica por adsorción dependerá fuertemente de las características del carbón activado que se emplee. De dichas características, las más importantes a tener en cuenta son: El área superficial, el tamaño, el volumen y el modelo de los poros, además de algunas otras características químicas tales como la presencia de grupos funcionales con carga positiva o negativa; el tipo y número de grupos en la superficie e impurezas.

En la gran mayoría de los casos, la adsorción de la MON sobre el carbón activado interfiere con la adsorción de otros compuestos clave que se desea sean eliminados del agua. Para evaluar lo anterior se han realizado varios estudios en los que se



realiza una "precarga" del carbón activado con MON, lo que permite simular el agotamiento de la capacidad de adsorción del carbón debido a esta materia orgánica, pudiéndose realizar entonces ensayos del compuesto que se desea eliminar, como podría ser el caso de los plaguicidas (**Gicquel, 1996**).

### **2.5.1.2 Compuestos orgánicos sintéticos (COS)**

A continuación se mencionan algunos ejemplos de estos compuestos que son eliminados con carbón activado:

- Plaguicidas, DDT y herbicidas. Provenientes de los lixiviados de tierras de cultivo, o de aguas residuales de fabricantes de estos productos.
- Tricloroetileno. Este es un compuesto orgánico volátil que se encuentra con mayor frecuencia en aguas de mantos acuíferos.
- Olor y sabor. Estos son ocasionados por compuestos orgánicos, como los que se producen en la descomposición de los vegetales.
- Color. Normalmente se encuentra en aguas residuales industriales.
- Compuestos orgánicos provenientes de la descomposición de la vegetación
- Sulfuro de hidrógeno. Se elimina del agua clorándola y, posteriormente pasándola por una cama de carbón activado granular.
- Metales pesados. El carbón puede retener ciertos metales como níquel, cromo y cobre, aunque con baja eficiencia.
- Surfactantes y detergentes.
- Aceites disueltos.
- Triclorometano y otros compuestos halogenados.
- Todos ellos cancerígenos. Estos compuestos se generan al reaccionar el cloro libre usado como bactericida con materia orgánica. Sin embargo, también pueden tener procedencia industrial.
- Bifenilos policlorados y fenoles.
- Benceno, Tolueno y sus derivados clorados o nitratos.
- Compuestos orgánicos no biodegradables. Es necesario aclarar que el carbón activado no retiene compuestos cuyas moléculas son extremadamente grandes como las de un polímero, ya que éstas no caben dentro de los poros del carbón.
- Compuestos cancerígenos. Se ha encontrado que existe un sin número de compuestos orgánicos provenientes de aguas residuales industriales, que son cancerígenos. La mayoría de estos compuestos son adsorbidos por el carbón activado.
- Materia orgánica coloidal. Está constituida principalmente por sustancias húmicas y su remoción se puede llevar a cabo a través de carbón activado. La eliminación de las sustancias húmicas es de gran interés debido a que son precursores de la formación de trihalometanos producto del proceso de



desinfección (**Amirtharajah y col., 1993; Benschoten y col., 1990**). El estándar en agua potable para estos compuestos en los E.E.UU. es de 0.1 mg/L como trihalometanos (**Benschoten y col., 1990**).

### **2.5.1.3 Compuestos orgánicos volátiles**

Algunos de los compuestos regulados por la USEPA como compuestos orgánicos volátiles se presentan en la Tabla 2.2 (**Davis y Cornwell, 1991**).

**Tabla 2.2 Compuestos orgánicos volátiles regulados por la USEPA (Davis y Cornwell, 1991)**

Benceno	1,1-Dicloroetileno	Triclorobenceno
Tetracloruro de carbono	cis-1,2-Dicloroetileno	1,1,1-Tricloroetano
Clorobenceno	trans-1,2-Dicloroetileno	Tricloroetileno
Diclorobenceno	Cloruro de metileno	Cloruro de vinilo
1,2-Dicloroetano	Tetracloroetileno	

### **2.5.1.4 Compuestos cancerígenos**

Los compuestos cancerígenos no tienen una característica particular, sino que pueden ser de muy diversos tipos, como proteínas, aminoácidos, algas y sus compuestos de descomposición, algunos ácidos y muchos otros más. Estos compuestos llegan a los depósitos y corrientes naturales de agua, desde diferentes fuentes, por ejemplo: las descargas industriales, los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas municipales, las sustancias químicas utilizadas en la agricultura y los lixiviados de desechos sólidos tanto domésticos como industriales.

El uso del cloro como desinfectante para el agua, elimina virus y bacterias, pero produce un efecto secundario, sumamente dañino a largo plazo. Este efecto consiste en que este desinfectante reacciona con las sustancias orgánicas que acarrea el agua, formando compuestos cancerígenos.

En diversas investigaciones, se ha encontrado que el CAG tiene una mayor selectividad por los compuestos cancerígenos entre los distintos compuestos que



acarrea el agua. Es tan fuerte esta selectividad por los compuestos cancerígenos, que aún cuando el CAG se ha saturado, sigue reteniendo los compuestos cancerígenos a la vez que deja escapar a otros compuestos peligrosos (John y col., 1988).

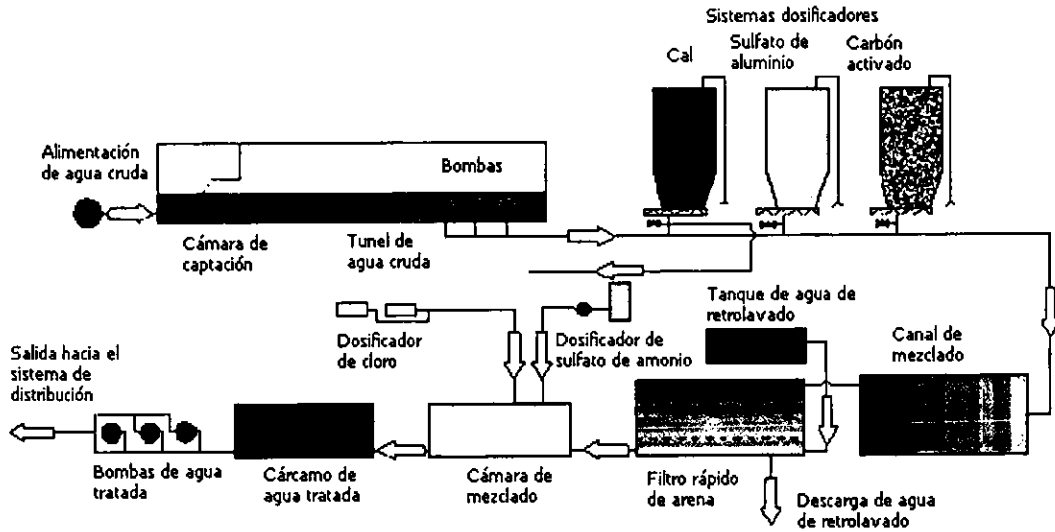
### **2.5.2 Aplicación del carbón activado en conjunto con el proceso de coagulación-floculación para producción de agua potable**

El conjunto de procesos típico para la producción de agua potable incluye: Coagulación – floculación, sedimentación, filtración sobre arena y desinfección. La contaminación cada vez más importante de las fuentes de suministro de agua potable ha hecho necesaria la incorporación de tratamientos fisicoquímicos avanzados, como la adsorción sobre carbón activado, para la eliminación de compuestos disueltos que no son eliminados con los flóculos formados en el primer proceso mencionado.

En la Figura 2.2 se presenta el diagrama de flujo de proceso de una planta moderna de producción de agua potable (<http://www.activated-carbon.com/3-3.html>). En esta planta se eliminan convenientemente compuestos orgánicos que son responsables de olores y sabores, además de otros compuestos considerados como toxinas. En este proceso se utiliza carbón activado en polvo (CAP) que, como ya se mencionó anteriormente (sección 2.4.2), no es necesario dosificarlo todo el tiempo sino en épocas del año o en ocasiones donde se detecta la presencia de contaminantes. La presencia de sabor, olor y toxinas son dependientes en gran parte de la acción biológica en área como lagos o sistemas de reservorios comunes. El CAP puede ser dosificado directamente a los tanques de floculación en donde es llevada a cabo la remoción de los niveles de sabor, olor y toxinas. La última etapa del proceso incluye una desinfección.

En la Foto 2.2 se muestran los silos que forman parte de un sistema automático de dosificación del CAP.





<http://www.activated-carbon.com/3-3.html>

**Figura 2.2** Planta de producción de agua potable en la ciudad de Norvatten, (Suecia)



<http://www.activated-carbon.com/3-3.html>

**Foto 2.2.** Sistema automático de dosificación de carbón activado en polvo, (Norvatten, Suecia)



### 2.5.3 Aplicación del carbón activado en conjunto con el proceso de cloración para purificación de aguas potables

La adición de cloro al agua con el fin de eliminar bacterias es un procedimiento común de potabilización llevado a cabo por municipios, industrias potabilizadoras, entre otras. Sin embargo, una vez que éste químico cumplió su función, es necesario eliminar el cloro residual, debido a que causa mal sabor, daña las resinas de intercambio iónico de los suavizadores y de los desmineralizadores al igual que las membranas de ósmosis inversa.

El CAG es empleado en estos casos debido su gran capacidad para remover el cloro residual, el cual se encuentra disuelto en el agua en forma de ácido hipocloroso (HOCl) o de ion hipoclorito (OCl<sup>-</sup>).

### 2.5.4 Aplicación del carbón activado en conjunto con procesos de oxidación avanzada

Los oxidantes químicos pueden ser aplicados en diferentes etapas durante el proceso de tratamiento dependiendo del propósito deseado. Entre las aplicaciones de los agentes oxidantes se incluyen: Desinfección, control de color y sabor, eliminación de contaminantes específicos, oxidación de metales a su forma insoluble, oxidación de material orgánico y como coagulante (en el último, el mecanismo no es todavía muy claro) (Glaze, 1990; Langlais y col., 1991). En la Tabla 2.3 muestra algunos de los agentes químicos utilizados en el tratamiento de aguas residuales.

Se ha demostrado que la aplicación del proceso de oxidación avanzada disminuye significativamente la carga de compuestos orgánicos que recibirá un posterior sistema de carbón activado. Sobre todo cuando estos compuestos son altamente contaminantes y de difícil descomposición (Woo y col., 1997).



**Tabla 2.3 Agentes oxidantes comúnmente utilizados en el proceso de tratamiento de aguas, Woo y col. (1997).**

Concepto	Agentes oxidantes				Referencia
	Cloro	KMnO <sub>4</sub>	ClO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Sabor y olor residual	*	-	**	-	Weber, 1979;
Disposición de residuos	-	*	-	-	Glaze, 1996;
Formación de compuestos cancerígenos	**	-	*	-	Ramalho, 1996;
Protección residual	**	-	*	-	Sasarasa y col, 1998
Eliminación de patógenos	**	*	**	**	Winkler, 1998
Oxidación de material orgánico en solución	*	**	*	***	Weber, 1979;
Corrosivo, reactivo	***	*	***	***	Ramalho, 1996;

Notas:

- No contribuye

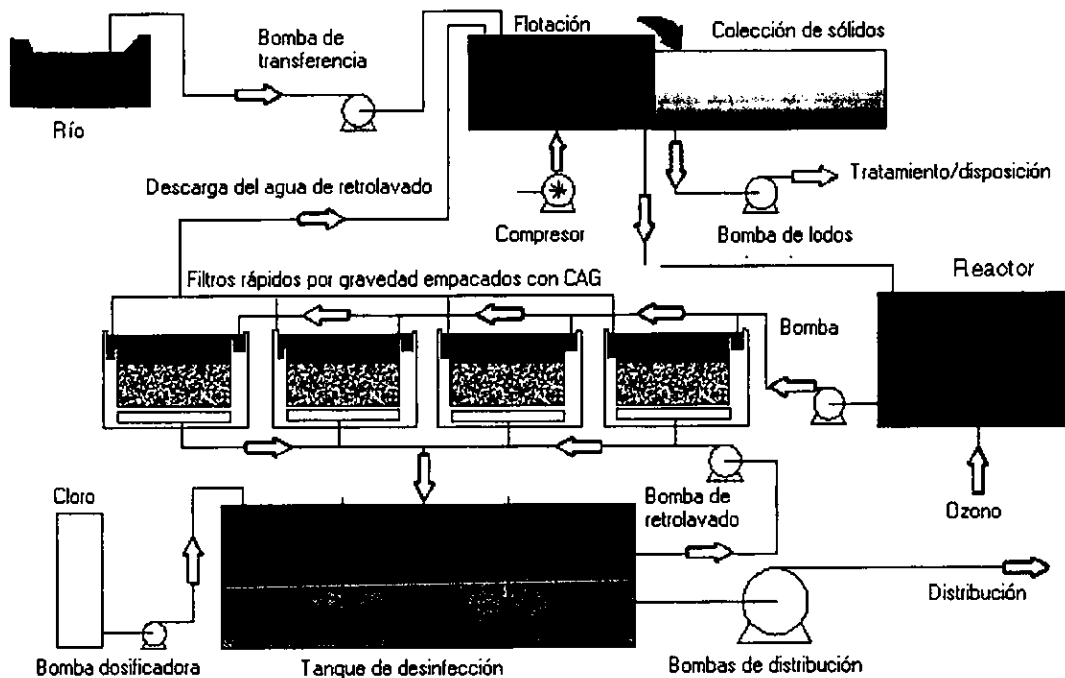
\*, \*\*, \*\*\* Indica grado de contribución en orden ascendente

La dosis de permanganato debe ser cuidadosamente controlada ya que un exceso le brinda al agua tratada un tono rosado. A pH básico el ClO<sub>2</sub> se ioniza a clorito y a clorato, éstos ejercen un impacto a la salud, por ello, las condiciones alcalinas deben evitarse cuando exista residual de ClO<sub>2</sub>.

El proceso de oxidación avanzada que se utiliza más ampliamente en el tratamiento de aguas es sin duda la ozonación. La ozonación de las aguas destinadas a la producción de agua potable se puede llevar a cabo en diversas etapas en los trenes de tratamiento. Cuando el proceso de ozonación, precede las unidades de carbón activado, se tiene por objetivo principal eliminar una fracción importante de la materia orgánica y, en un gran número de casos, destruir micro contaminantes orgánicos como por ejemplo los plaguicidas.

o de casos, destruir micro contaminantes

En la Figura 2.3, se presenta el diagrama de una planta de producción de agua potable en donde se utiliza la combinación de una ozonación con unidades de filtración con carbón activado. En este caso, se ha implementado un pretratamiento por flotación para eliminar la mayor parte de los contaminantes en suspensión. Enseguida, el agua es sometida a un proceso de ozonación para degradar los contaminantes orgánicos que serán posteriormente eliminados en una batería de filtros rápidos empacados con carbón activado. La etapa final del proceso incluye una desinfección con cloro.



([www.virtual-scientific.com/Catalog/products/activated\\_carbon/activecarbon.htm#Properties\\_of\\_Activated\\_Carbon](http://www.virtual-scientific.com/Catalog/products/activated_carbon/activecarbon.htm#Properties_of_Activated_Carbon))

**Figura 2.3. Planta de producción de agua potable en la Ciudad de Oulu (Finlandia)**

### 2.5.5 Producción de agua de proceso en aplicaciones industriales

El agua para uso industrial puede proceder de un sistema de distribución municipal o directamente de un cuerpo de agua. En el primer caso, el agua normalmente llega clonada al usuario, que en este caso es la industria. En el segundo, el usuario suele colorarse, con fines de desinfección o para prevenir el crecimiento de algas o bacterias en los tanques de almacenamiento. El carbón activado puede ser utilizado en tratamientos de aguas de servicios y procesos para la eliminación de:

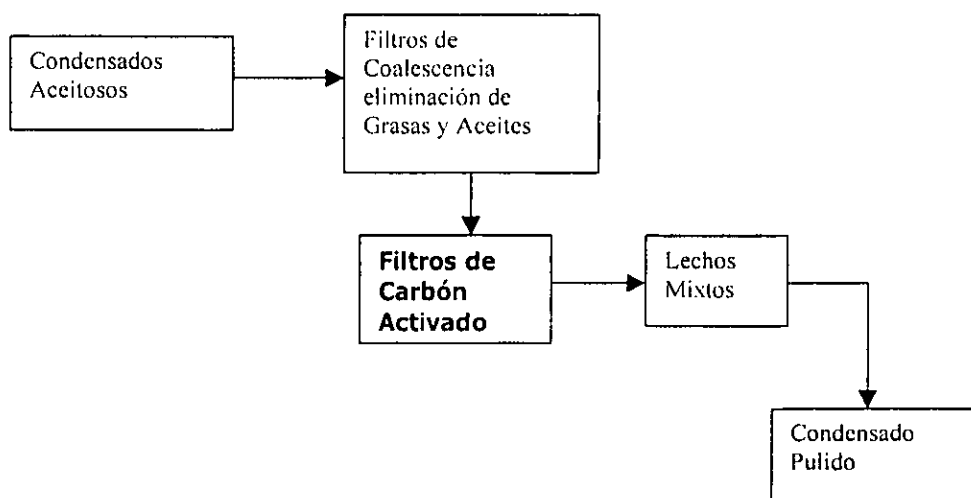
- Aceites y grasas disueltos en los condensados de retorno a las calderas, cloro y compuestos orgánicos en agua de lavado de semiconductores.
- Orgánicos de agua bidestilada para análisis químico y clínico.
- Orgánicos en agua para preparar drogas y soluciones intravenosas



## 2.6 APLICACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

En general, los procesos de adsorción con carbón activado son costosos debido al alto precio de este material y a los costos asociados con la regeneración o reemplazo del mismo. Por lo anterior, el empleo de este proceso en el tratamiento de aguas residuales es limitado sólo a aquellos casos en los que los contaminantes que contienen dichas aguas residuales, y que no han podido ser eliminados por procesos convencionales, representan un alto riesgo para la salud humana y para el ambiente.

Un ejemplo de la aplicación del carbón activado en el tratamiento de aguas residuales es el pulimento de condensados aceitosos. Generalmente los condensados aceitosos provienen de la mezcla entre agua de proceso con lubricación de maquinaria y fugas en los sellos, entre otros. Por tal razón es aplicado el carbón activado en el pulimento de condensados aceitosos. En la Figura 2.4, se presenta el tren de tratamiento para este tipo de condensados. Dicho tren consiste principalmente de las siguientes etapas: Filtros de Coalescencia para la eliminación de grasas y aceites, filtro de carbón activado y, finalmente, lechos mixtos, (Degrémont, 1999).



*Figura 2.4. Diagrama de procesos empleado por Degrémont México, para la remoción de condensados aceitosos (1999)*



Este tipo de tren de tratamiento reduce la cantidad de agua de repuesto para calderas, elimina los costos correspondientes al confinamiento y/o tratamiento de un agua residual, de igual forma se ve involucrado un ahorro de energía asociado a los condensados (calientes) en comparación con el agua de repuesto.

Los filtros de coalescencia constituyen un proceso de aglomeración y de crecimiento de "pequeños glóbulos" de aceite en una dispersión líquido-líquido. Lo anterior se lleva a cabo debido a colisiones múltiples entre éstos glóbulos o contra una superficie de un soporte. Este tipo de filtro tiene la ventaja de proveer altas capacidades de retención de sólidos suspendidos pues utiliza una calidad de arena específica y oleofilizada.

En este caso particular los filtros de carbón activado que se encuentran en la segunda etapa de filtración acondiciona el agua previa a la etapa de desmineralización, ya que aún existen algunas trazas de hidrocarburos, los cuales pueden afectar el funcionamiento de la unidad de desmineralización.

En el tratamiento de aguas residuales, se han encontrado reportes del uso del carbón activado en diferentes posiciones en la secuencia de operación de las plantas. Algunas veces es usado como pretratamiento, para eliminar compuestos orgánicos e inorgánicos, antes de otro tratamiento como el biológico, o puede ser usado como un proceso terciario avanzado con un objetivo de refinado del agua tratada.

Por otro lado, el carbón activado ha sido empleado para el tratamiento de aguas residuales sanitarias, las cuales en general son aceptablemente tratadas con procesos biológicos. Sin embargo en muchas de las ocasiones esta agua está contaminada por otra fuente de compuestos no biodegradables como los fosfatos provenientes de los detergentes, que sólo pueden eliminarse con carbón activado.

La combinación del carbón activado con procesos biológicos se presenta como una alternativa interesante para tratar aguas residuales altamente contaminadas. En



estos casos intervienen dos mecanismos potenciales de eliminación de compuestos orgánicos: La adsorción y la biodegradación. Estos procesos al combinarse conjugan las ventajas de cada uno de ellos en la eliminación de compuestos orgánicos y neutralizan sus respectivos inconvenientes. Una adsorción de compuestos potencialmente tóxica para una biomasa permite una mayor flexibilidad en la operación de un proceso biológico, por otro lado, la economía de la operación de los procesos biológicos permite reducir los costos del uso del carbón activado.

Debido al enorme potencial que ofrecen los sistemas donde se combina una adsorción y una biodegradación es que el capítulo siguiente de este trabajo es dedicado a la presentación de dichos sistemas.



## CAPÍTULO 3. SISTEMAS DE CARBÓN ACTIVADO ASISTIDOS BIOLÓGICAMENTE

### 3.1 PRESENTACIÓN DE LOS SCAAB

La importante estructura porosa que presenta el carbón activado ofrece un área enorme para la fijación de compuestos orgánicos en sitios específicos. Asimismo, la rugosidad de la superficie representa un ambiente muy favorable para la fijación y desarrollo de microorganismos, quienes aprovechan como substratos los compuestos orgánicos en solución y los retenidos por adsorción **Jonge y col. (1996)**. Las propiedades de reducción química del carbón activado se deben a la importante deslocalización electrónica en su estructura. Esta última propiedad permite la eliminación del exceso de los oxidantes químicos, ozono y cloro, utilizados en el tratamiento de aguas. La adsorción y la biodegradación como procesos independientes de eliminación de compuestos orgánicos tienen limitaciones particulares las cuales son superadas cuando estos dos procesos se presentan simultáneamente sobre el carbón activado (**Hutchinson y Robinson, 1990**).

El objetivo de permitir el desarrollo de una actividad biológica en la superficie del carbón activado es prolongar la vida útil de los materiales adsorbentes, promoviendo el desarrollo controlado de la actividad biológica en la superficie de los mismos propiciando el llamado fenómeno de *bio-regeneración* (**Craveiro de Sa y Malina, 1992**).

El término carbón activado asistido biológicamente se aplica para designar las unidades de carbón que presentan actividad biológica en la superficie, ya sea aerobia o anaerobia y que ésta sea deliberadamente promovida o no. El crecimiento biológico en la superficie del carbón activado se presenta porque las partículas finas de carbón presentan una área superficial alta y afinidad por los microorganismos proporcionando un soporte para el desarrollo de los mismos (**Stewart y col., 1990**).





Estos sistemas se han probado ampliamente para la depuración tanto de agua para consumo humano como de aguas residuales. Internacionalmente, estos sistemas son conocidos por sus siglas en inglés BAC (Biological Activated Carbon) aunque esta denominación no se considera completamente correcta. **Rice y Robson (1982)** propusieron que la denominación "adsorción sobre carbón activado biológicamente intensificada". Una correcta definición en español de estos sistemas podría ser "Sistemas de Carbón Activado Asistidos Biológicamente" quedando sus siglas como SCAAB (**Durán-Moreno, 1997**). En los SCAAB, se promueve el desarrollo de una actividad biológica en la superficie de los granos carbón activado que conforman lechos fijos o fluidizados. En estos sistemas se combinan los procesos de adsorción y de biodegradación para la eliminación de compuestos orgánicos. El desarrollo de estos sistemas a nivel experimental se dio en los inicios de los años setentas en Europa y en menor medida en Estados Unidos. La aplicación al nivel industrial de los SCAAB se inició en los ochentas.

En los SCAAB, la mayor evidencia de influencia de la actividad biológica en la eliminación de compuestos orgánicos es la prolongación de la vida útil del carbón activado por encima de lo que teóricamente se obtendría si se considerará únicamente la capacidad máxima de adsorción del carbón activado. Otras evidencias son la observación de concentraciones importantes de bacterias en la superficie del carbón activado, la disminución del  $O_2$  disuelto, la producción de  $CO_2$  y la degradación de productos marcados radiactivamente.

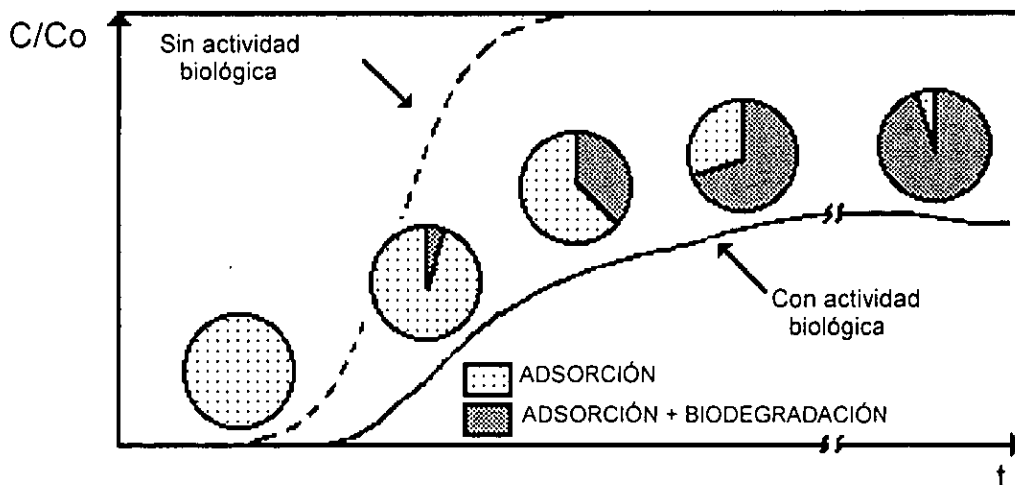
### 3.2 DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS SCAAB

Las curvas de operación de los SCAAB se caracterizan por una eliminación relativamente constante de materia orgánica durante largos periodos. En la Figura 3.1, se han representado esquemáticamente las curvas de operación de dos sistemas de carbón activado, uno funcionando únicamente como material adsorbente (línea punteada) y el segundo combinando la adsorción y la biodegradación (línea continua). El eje de las abscisas corresponde al tiempo de operación de los sistemas



y el de las ordenadas representa la relación entre la concentración de la materia orgánica a la salida (C) y a la entrada de los sistemas ( $C_0$ ). De esta Figura se observa que cuando el sistema elimina materia orgánica únicamente por adsorción, en el carbón activado se acumula progresivamente la materia orgánica hasta la saturación completa del carbón ( $C/C_0=1$ ). En cambio, en un SCAAB, en función del tiempo de operación, las interacciones entre la adsorción y la biodegradación para la eliminación de la materia orgánica cambiarán progresivamente. En el primer intervalo de operación, el mecanismo dominante será la adsorción. Posteriormente, conforme la actividad biológica se desarrolle en la superficie del carbón activado, la biodegradación contribuirá significativamente en la eliminación de la materia orgánica biodegradable. Para periodos prolongados de funcionamiento, el mecanismo dominante de eliminación de compuestos disueltos será la biodegradación de manera que se establece un funcionamiento pseudo-estacionario en estos sistemas.

El desarrollo de los SCAAB comenzó desde los años 70's para el tratamiento de aguas. Diversas publicaciones exponen hipótesis acerca de este fenómeno, lo cierto es que no todas son correctas, tal cual lo expusieron (Xiaojian y col., 1991).



**Figura 3.1. Representación de las curvas de operación de sistemas de carbón activado funcionando en condiciones abióticas y bióticas (Durán-Moreno, 1997)**



Rice y col. (1977), fueron los primeros en proponer el término carbón activado biológico (BAC, por sus siglas en inglés) para designar los sistemas de tratamiento donde la actividad biológica (generalmente aerobia) es deliberadamente promovida en los lechos de carbón activado en grano. Si bien este termino ha sido ampliamente utilizado, su significado no ha sido siempre el mismo. Éste puede ser empleado en referencia a la adsorción sobre carbón activado precedida de una etapa de oxidación química (con el fin de favorecer la biodegradación de compuestos orgánicos) o simplemente para designar las instalaciones de carbón activado, donde la actividad biológica es muy importante (Comite AWWA, 1981). Se afirma que el carbón activado puede ser parcialmente regenerado por microorganismos mientras el carbón se encuentra en operación. En la Figura 3.2 se presenta un esquema general de un SCAAB.

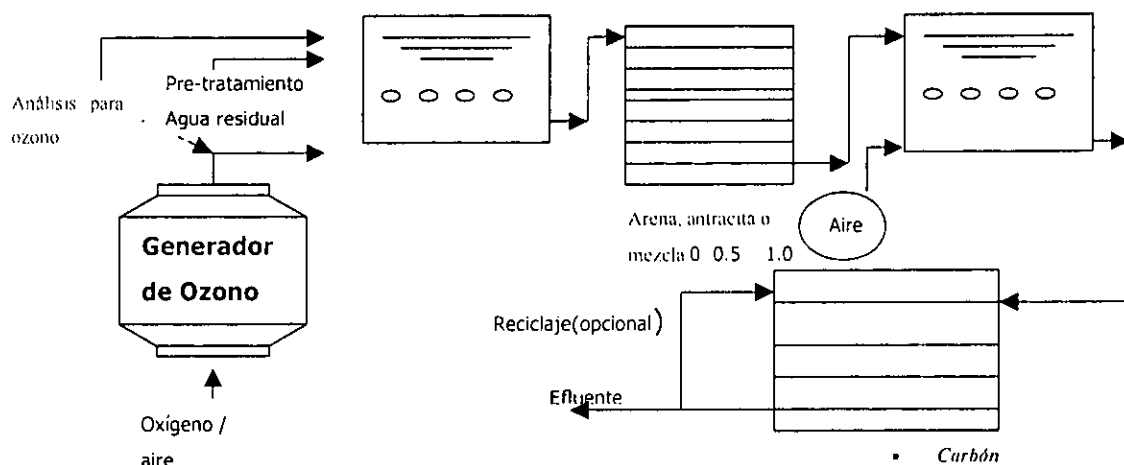


Figura 3.2 Esquema general de un sistema de carbón activado asistido biológicamente (Tien, 1994)

### 3.3 MECANISMO DE FUNCIONAMIENTO

Aunque el sistema integrado de adsorción biodegradación ha sido empleado a nivel industrial por muchos años, el papel exacto del carbón activado en el proceso no se establece todavía. Algunos autores proponen que su función es incrementar la superficie sólido-líquido, en la cual los microorganismos, enzimas y material orgánico



son adsorbidos proporcionando un ambiente enriquecido para el metabolismo microbiano, otros sostienen que se presenta un efecto sinérgico aumentando la actividad biológica de los microorganismos y una bio-regeneración del carbón, el carbón actuando como buffer de la concentración de compuestos tóxicos. La principal dificultad consiste en establecer las contribuciones de la adsorción y biodegradación respectivamente, lo cual ocasiona que se aplique de manera empírica. Se han emitido varias hipótesis sobre los mecanismos de sinergia entre la adsorción y la biodegradación sobre carbón activado, la más aceptada sostiene que la presencia del carbón incrementa la superficie líquido-sólido en la cual las células microbianas, enzimas, material orgánico y oxígeno son adsorbidos, proporcionando un ambiente enriquecido para el metabolismo microbiano. Así, las enzimas microbianas excretadas en los poros del carbón producen una biodegradación extracelular de los compuestos orgánicos adsorbidos (**Gaid y col., 1982; Xiaojian y col., 1991**). La capacidad de adsorción del carbón es prolongada por la actividad biológica conduciendo a un incremento de los ciclos de utilización del mismo en comparación con un sistema donde se presenta adsorción únicamente, este fenómeno se conoce con el nombre de bio-regeneración. Una de las principales características de la bio-regeneración es que los contaminantes no son transferidos de lugar sino que realmente pueden ser transformados en compuestos inocuos al ambiente (**Orshansky y Narkis, 1997**).

La presencia del carbón incrementa la superficie líquido-sólido en la cual las células microbianas, enzimas, material orgánico y oxígeno son adsorbidos, proporcionando un ambiente enriquecido para el metabolismo microbiano. Así, las enzimas microbianas excretadas en los poros del carbón producen una biodegradación extracelular de los compuestos orgánicos adsorbidos (**Xiaojian y col., 1991**).

**Voice y col. (1992)** establecen que ambos mecanismos la degradación y adsorción están implicados en los sistemas SCAAB. Al inicio del proceso, el substrato es removido principalmente por la adsorción, después que la biopelícula se desarrolla, las condiciones estables del sistema se alcanzan y el proceso es dominado por la



biodegradación. Bajo condiciones estables, el sistema mantiene su capacidad de adsorción debido a que se presenta el fenómeno de bio-regeneración, y cuando es sometido a condiciones de alta carga orgánica la adsorción se pone de manifiesto estabilizando el proceso, dándose una adsorción del material que es incrementado y este posteriormente es desorbido y biodegradado.

**Jonge, y col. (1996)** reportan una coincidencia entre la parte biodisponible de compuestos adsorbidos(o-cresol y ácido 3-cloro benzoico) con la parte desorbible y a su vez con la parte biorregenerable la cual no excede la parte desorbible. Aparentemente las bacterias fueron incapaces de reaccionar con los compuestos no adsorbibles o influenciar la desorción de estos. Esto indica que su desorción ocurre antes de la biodegradación, así que la biorregeneración es controlada por la desorción de los compuestos adsorbidos en el carbón. Esto es confirmado por el hecho de que las diferencias en las cinéticas de biodegradación entre ambos PAC's corresponden a las diferencias en las cinéticas de desorción encontradas. De esta forma proponen un mecanismo de bio-regeneración donde la desorción precede la biodegradación, siendo así que los microorganismos reducen la concentración de compuestos disueltos, forzando la desorción y subsecuente biodegradación.

Las velocidades de las reacciones biológicas son más altas en el carbón activado debido a un enriquecimiento de los compuestos orgánicos por la adsorción del carbón. Indicando que el proceso es básicamente una combinación de la biodegradación y adsorción sobre el carbón. Los compuestos orgánicos menos biodegradables pueden primero ser adsorbidos sobre el carbón, y entonces ser degradados lentamente por los microorganismos (**Weber y Ying, 1977**).

**Seo (1997)**, propone un efecto sinérgico aparente entre el PAC y el sistema de lodos activados, y que este puede ser mediante la estimulación de la actividad biológica y/o a través de la bio-regeneración. **Jonge y col. (1997)** indican que el PAC actúa como buffer, cuando concentraciones altas de o-cresol se presentan, éste es temporalmente adsorbido mientras que la cantidad de o-cresol adsorbido



disminuye en el siguiente periodo, concomitante con la biodegradación del sustrato. Este proceso de biorregeneración conlleva a un aumento en la remoción de concentraciones altas de cresol en la estabilidad del proceso en el sistema lodos activados-carbón comparado con un sistema lodos activados.

**Costa y Marquez (1998)**, proponen simplemente que para la eliminación de compuestos orgánicos biodegradables el proceso de PACT (proceso de lodos activados adicionado con carbón activado) es un mecanismo de remoción básicamente por un proceso biológico, sin embargo en la remoción de compuestos resistentes a la biodegradación, dándose su eliminación por el proceso de adsorción debido a que se presenta un gradiente de concentración.

### **3.4 OBSERVACIONES AL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO**

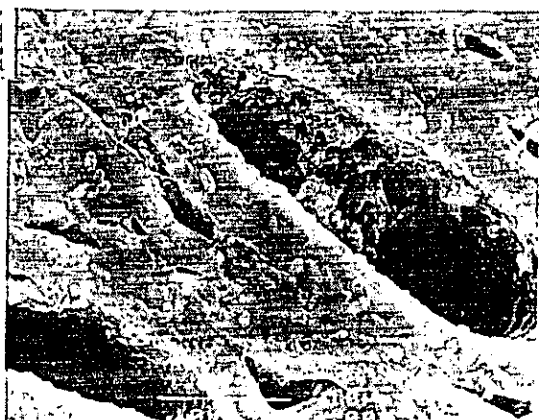
Una técnica comúnmente empleado para el estudio de los SCAAB es la observación de muestras de carbón activado en microscopios electrónicos de barrido. Varios fueron los autores que en los años setenta y ochentas reportaron estudios de este tipo (Gaid y col., 1979, LaFrance y col., 1982, Richards y Turner, 1986, Speitel y col. 1989; citados por **Durán-Moreno y col., 1996**) En dichos trabajos se mostraron imágenes muy similares entre ellas que mostraban una colonización microbiológica intensa de la superficie del carbón activado. En algunas de las fotos encontradas en la literatura se aprecian directamente las bacterias fijas a la superficie del carbón activado así como algunos residuos de material orgánico. **Gaid (1982)**, demostró que dichos residuos eran material extracelular excretado por los microorganismos y que se trataba principalmente de polisacáridos a los cuales dio el nombre de *glicocalix*.

**Durán-Moreno y col. (1996)**, con base en observaciones en un microscopio electrónico de barrido de muestras de carbón activado preparadas y observadas con técnicas criogénicas (uso de nitrógeno líquido a  $-170^{\circ}\text{C}$ ), demostraron que los



ambientes mostrados en la fotos de carbones activados colonizados reportadas hasta ese entonces en la literatura no tenían en cuenta las alteraciones que sufrían las muestras durante su preparación para ser observadas en los microscopios electrónicos. En efecto, tradicionalmente se había empleado la técnica de preparación de muestras de **Karnovsky (1966)** durante la cual la muestra es sometida a deshidrataciones sucesivas con alcohol lo cual alteraba significativamente la forma en la que se observaba posteriormente la presencia de una actividad biológica. El glicocalix aparecía desecho y del mismo sólo se apreciaban algunos vestigios. Además de que las bacterias se apreciaban muy dispersas en la superficie del carbón activado. Con las técnicas criogénicas de preparación y de observación de las muestras, aún en muestras de carbón que habían sido colectadas de filtros reales de una planta potabilizadora con escasamente dos semanas de funcionamiento, se observó una distribución homogénea de los microorganismos y del glicocalix, permitiendo suponer que en realidad se desarrolla una biopelícula uniforme en la superficie del carbón activado.

En las Fotos 3.1 y 3.2 se presentan vistas de un carbón activado preparados y observados con la técnica clásica propuesta por **Karnovsky (1966)**. En dichas fotos se aprecian claramente las bacterias fijadas en la superficie del carbón activado y localizadas principalmente en las cavidades más grandes de este material, asimismo se aprecian algunos residuos del glicocalix. En las Fotos 3.3 y 3.4, se muestran vistas de muestras de carbón activado preparadas y observadas mediante técnicas criogénicas. En estas fotos se aprecia un panorama completamente diferente al mostrado en las Fotos 3.1 y 3.2; con las técnicas criogénicas se capta en un instante un panorama más cercano a la realidad de lo que es un carbón activado colonizado biológicamente. Se aprecia una distribución más homogénea de los microorganismos y una mayor uniformidad del glicocalix, el todo constituyendo una biopelícula que rodea completamente la superficie de los granos de carbón activado.



*Foto 3.1. Carbón activado secado al aire*



*Foto 3.2. Carbón activado secado con la técnica de punto crítico del CO<sub>2</sub>*



*Foto 3.3. Carbón activado preparado con una técnica criogénica*



*Foto 3.4. Carbón activado preparado con una técnica criogénica (detalle)*

Nota: Fotos reproducidas del trabajo de Durán-Moreno y col. (1996)





### 3.5 PROCESO DE BIORREGENERACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

La biorregeneración de un carbón activado prolonga el tiempo de servicio de éstos debido a que se liberan sitios de adsorción por la acción de microorganismos. Una de las principales teorías sobre bio-regeneración es la desorción de materia orgánica de acuerdo a las reacciones exoenzimáticas. De acuerdo a esta teoría las bacterias son muy grandes para migrar dentro de los microporos de CAG (carbón activado granular). Algunos enzimas excretadas por las bacterias podrían difundirse fácilmente hacia los microporos y reacciona con los substratos adsorbidos. La mayor desorción toma lugar debido a la débil adsorbibilidad de las enzimas sintéticas de la materia orgánica, otras teorías consideran que la bio-regeneración es la zona de mayor concentración de adsorción en el equilibrio de Adsorción. En estas teorías la materia orgánica es eventualmente difundida de los poros del CAG, las cuales son degradadas por bacterias, de tal forma que ocurre el proceso de bio-regeneración. **Kim y col. (1996)**, sugieren que la capacidad de biorregeneración es mucho mayor que la capacidad de desorción. Tomando en cuenta que la bio-regeneración es controlada por factores biológicos mucho más que la desorción debido a la relación del gradiente de concentración.

**Walker y Weatherley (1997)**, entre otros investigadores, han sugerido que el sistema de carbón activado asistido biológicamente puede ser regenerado "*in situ*" con la actividad biológica a través de una columna, efectivamente degradando las especies las cuales han sido adsorbidas por el carbón, **Rodman y col. (1970)**. Otras investigaciones sugieren la regeneración del carbón activado se puede hacer poniéndolo en contacto con un tanque de aireación, donde el carbón gastado es puesto en contacto con lodos activados. Los mecanismos de Bio-regeneración que han sido propuestos postulan que las enzimas extracelulares de las bacterias se difunden dentro de las estructuras microporosas del carbón y degradan los adsorbatos en los sitios activos (**Perrotti y col., 1974**); este tipo de regeneración puede extender la vida del carbón (**Jahangir, 1994**).



El CAAB representa un tipo de depósito de sustrato y oxígeno necesarios para los microorganismos presentes sobre el adsorbente, y los protege de las altas concentraciones de sustratos y sustancias tóxicas. Los microorganismos regenerados de la superficie del carbón activado utilizan los sustratos orgánicos como fuente de alimentación y energía.

El proceso de remoción de sustratos comprende la adsorción dentro de la superficie del carbón activado, adsorción dentro de la película y la oxidación microbiológica; (Mörßen y Rehm, 1990; Xiaojian y col., 1991). La regeneración biológica aumenta el potencial de uso del carbón activado y reduce los costos de operación del sistema (Servais y col., 1991). Los estudios realizados por Jonge y col. (1996) demostraron que la capacidad de biorregeneración del tipo de carbón activado, también depende del tipo de compuestos que se necesitan adsorber.

### 3.6 VENTAJAS DE LOS SCAAB

Los SCAAB ofrecen varias ventajas derivadas de la verdadera sinergia que se establece entre el carbón activado y la biomasa que se desarrolla en su superficie. El carbón activado ofrece un ambiente muy favorable para la fijación de microorganismos debido a su estructura porosa. Por otro lado, la capacidad de adsorción del carbón activado permite proteger a los microorganismos de los efectos tóxicos de algunos contaminantes del agua. Así, entre las ventajas más significativas que ofrecen los SCAAB se encuentran la eliminación del carbono orgánico disuelto biodegradable, la prolongación de la vida útil del carbón activado, y la posibilidad de obtener una desnitrificación en el agua tratada.

Este proceso ofrece ciertas ventajas económicas debido al hecho de que el costo de capital es muy bajo en relación con otros procesos. También a que la aplicación de éste disminuye la frecuencia de regeneración del carbón dando como resultado una



baja energía requerida y un bajo costo de operación (**Walker y Weatherley, 1997**).

### 3.7 INCONVENIENTES DE LOS SCAAB

Los estudios llevados a cabo por diversos investigadores reportan ciertas desventajas en las columnas del CAAB en comparación con los sistemas convencionales de CAG (es por ello que éstos son aún objeto de estudio para los tratamientos de aguas residuales a nivel industrial).

En los lechos de carbón activado, una de las desventajas físicas que se pueden presentarse es el incremento de la caída de presión debido al sobrecrecimiento microbiano (**Charackilis, 1981**). Este problema puede ser eliminado ya sea incrementando la frecuencia de retrolavado o aumentando el aire de venteo para remover la biomasa excesiva.

Entre los inconvenientes que se han detectado en la operación de los SCAAB se destacan la posibilidad de la inmovilización de microorganismos patógenos, la de la liberación de endotoxinas bacterianas y la posibilidad de la interferencia de la adsorción debido a la biomasa fija.

Otra desventaja del sistema CAAB es que protege a las bacterias de los efectos de compuestos tóxicos, lo cual es una desventaja ya que en caso de haber fugas de carbón que contengan bacterias patógenas éstas no serán eliminadas durante el proceso de desinfección.

Varios reportes señalan que el CAAB presenta una gran ventaja para remover cierto tipo de materiales como lo son fenoles, ácidos orgánicos y compuestos de bajo peso molecular. Sin embargo, las especies como pigmentos son relativamente difíciles de biodegradar ya que poseen un elevado peso molecular y la biomasa puede inhibir su adsorción.



Otros investigadores reportaron que la capacidad de adsorción fue impedida por la actividad biológica en el CAG de tal forma que esto pudo haber sido por la retardación de la transferencia de la masa de oxígeno a través de la biopelícula. Si la película llega a ser muy gruesa la especie adsorbida encuentra cierta dificultad en la difusión a través de la biopelícula con la consiguiente reducción de la velocidad debido a la presencia de una biopelícula de adsorción. Todas estas razones indican que el tiempo de vida del CAG fue reducido por algunos compuestos aunque paralelo a esto la descomposición de COT se incrementada (**Walker y Weatherley, 1997**).

### **3.8 FACTORES QUE AFECTAN EL FUNCIONAMIENTO DE LOS SCAAB**

En las plantas de producción de agua potable el agua pasa por muchos tratamientos antes de ser introducidos en las unidades de CAG. Los tratamientos tienen efectos secundarios en la adsorción y en la biodegradación dentro de las unidades de CAG. Además existen otros parámetros tales como la temperatura y la concentración de la materia orgánica que influyen en el proceso de producción y que pueden afectar la operación de estas unidades de filtración. Efectos similares pueden observarse en el caso de plantas de tratamiento de aguas residuales. En los apartados que siguen se presentan detalles de la influencia sobre la eficiencia de funcionamiento de los SCAAB de algunos parámetros de operación y de la presencia de etapas de tratamiento.



### 3.8.1 Influencia de variables de operación.

La eficiencia de funcionamiento de los SCAAB depende fuertemente de las condiciones de operación que se adopten. Se destacan principalmente la concentración de substratos que contiene el agua que será tratada, el tiempo de contacto que se tendrá en el sistema y la temperatura del medio líquido.

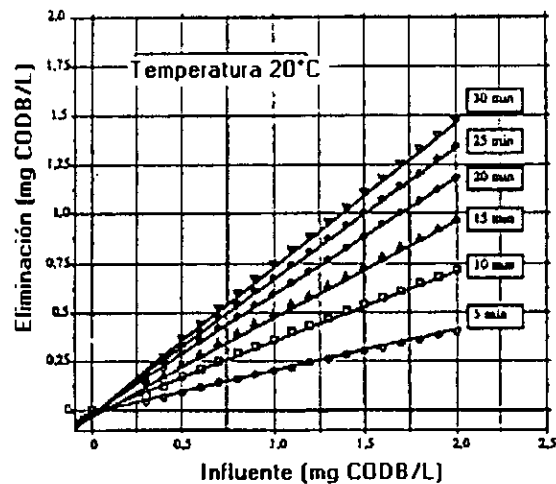
**Monteiro (1994)**, con base en resultados experimentales obtenidos con filtros de carbón activado de una planta de producción de agua potable (Méry-sur-Oise, Francia), elaboró el modelo matemático denominado MECCA (por sus siglas en francés, *Modèle d'Élimination du Carbone organique dissous biodégradable à Charbon Actfi en grains*) con el que es posible predecir el comportamiento de sistemas de carbón activado asistidos biológicamente. El agua que recibían estos filtros había sido previamente tratada con la secuencia de tratamiento siguiente: Preozonación, coagulación–floculación, filtración rápida sobre arena e interozonación. Después de los filtros de carbón activado, el agua es sometida a una cloración para desinfección. Este modelo permitió la elaboración de ábacos con los que es posible evaluar la influencia de algunos parámetros de operación. Estos ábacos se muestran en las Figuras 3.3 y 3.4.

#### Influencia de la concentración inicial de materia orgánica

La importancia del desarrollo bacteriano sobre el CAG depende de la concentración de los substratos. **Rittmann y col. (1980)** definieron el concepto de la concentración mínima de substrato ( $S_{min}$ ). Si la concentración es menor de este valor no hay desarrollo de bacterias sobre el CAG. (por ejemplo 0.66 mg/L para el acetato). Si se encuentran presentes en el agua a tratar varios substratos en una concentración superior a  $S_{min}$ , como es frecuente en el caso de la potabilización, éstos serán biodegradados pero contribuirán también a que sean biodegradados aquellos substratos secundarios presentes en concentraciones por debajo de su  $S_{min}$ . (**Comitte AWWA, 1981**).



Para caracterizar un agua potable es común cuantificar el contenido de materia orgánica por el parámetro global COT (carbono orgánico total). En este parámetro se engloban compuestos orgánicos que no necesariamente son considerados como biodegradables. Por lo anterior, para estudiar el funcionamiento de los SCAAB se ha recurrido al empleo de un parámetro de calidad conocido como CODB (carbono orgánico disuelto biodegradable) en el que se evalúa, como su nombre lo indica únicamente la fracción de carbono que puede ser utilizada como sustrato para microorganismos. En la Figura 3.3 se presenta un ábaco obtenido con el modelo MECCA que permite visualizar la importancia de la concentración inicial de sustratos, a una temperatura fija de 20°C y a distintos tiempos de contacto. Así, para un tiempo de contacto de 30 min, a concentración inicial de 0.5 mgCODB/L se eliminarían cerca de 0.3 mgCODB/L (60%), en cambio para una concentración inicial de 2.0 mgCODB/L se eliminarían 1.5 mgCODB/L (75%).

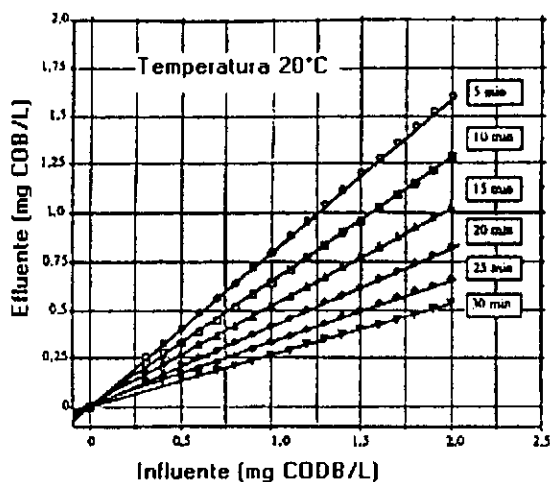


**Figura 3.3 Eliminación de CODB en función de la concentración en el influente con tiempos de contacto comprendidos entre 5 y 30 min y a una temperatura de 20°Cb (Monteiro, 1994).**



### Tiempo de Contacto

El tiempo de contacto es uno de los parámetros de operación más importantes en las unidades carbón activado granular. **Monteiro (1994)** ha demostrado que la eliminación de CODB en las unidades de CAG aumenta de manera lineal con respecto al tiempo de contacto, tal como se representa en la Figura 3.4. Esta Figura muestra cuáles son los tiempos de contacto necesarios para alcanzar a la salida de los filtros de carbón activado una concentración de 0.2 mgCOB/L, para diferentes concentraciones iniciales de CODB que varían de 0.2 a 1.6 mg/L y para temperaturas que van de 5 a 30°C.



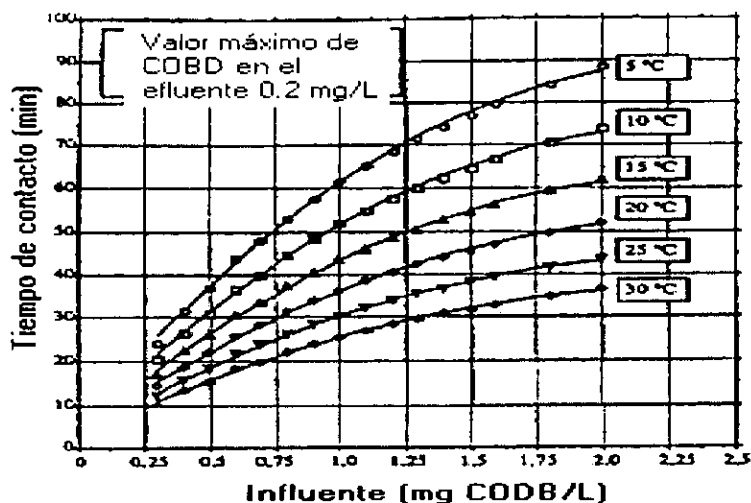
**Figura 3.4. Valores de COB en el efluente a diferentes concentraciones iniciales y tiempos de contacto a una temperatura de 20°C (Monteiro, 1994)**

### Temperatura

La temperatura tiene un efecto contrario en los procesos de biodegradación y de adsorción; una disminución de la temperatura favorece la adsorción, (ver sección 1.2.3.4) en tanto que la biodegradación es favorecida si la temperatura aumenta. En efecto, la adsorción es una función lineal decreciente con la temperatura, por el contrario la actividad biológica se incrementa con la temperatura siguiendo una



función exponencial. Para un sistema de carbón activado granular en el que la actividad biológica es importante, un aumento de la temperatura deberán tener un efecto positivo sobre la eficiencia global del sistema. La Figura 3.3 representa el efecto de la temperatura sobre los SCAAB.



*Figura 3.5 Efecto de la temperatura sobre la eliminación de COBD hasta un valor máximo de 0.2 mg/L en el efluente (Monteiro, 1994)*

### Tipo de carbón activado

La fijación de microorganismos es favorecida si los CAG presentan una estructura de macroporos y mesoporos. La porosidad del CAG ofrece una protección a los microorganismos contra las fuerzas de corte por el paso del agua. En efecto, durante el lavado de las unidades de carbón activado se pierde una fracción de la biomasa y con ello la capacidad de eliminación de substratos por biodegradación. **LeCloirec y col. (1982)** observaron que esta caída no es muy importante y que la reanudación del grado de eliminación de los substratos es más rápida para un soporte de mesoporos (carbón activado picatif NC60) en relación a un soporte no poroso (cáscara de coco). Este hecho es explicado simplemente por la relación más importante de la biomasa fija en los mesoporos. Los substratos empleados en dicho estudio fueron el fenol y el etanol.





### 3.8.2 Influencia de una pre-ozonación.

La ozonación es un proceso frecuentemente utilizado como etapa previa a un tratamiento sobre CAG con actividad biológica. La acción del ozono se traduce esencialmente por las numerosas modificaciones de la materia orgánica. Estos efectos benéficos sobre la biodegradabilidad de la materia orgánica y sobre la disposición del oxígeno disuelto se traducen generalmente por un aumento de la población y de la actividad bacteriana en la unidad de CAG. La biodegradación del carbono orgánico puede ser mejorada por una ozonización previa (**Monteiro, 1994**).

La Tabla 3.1 Resume los resultados de algunas investigaciones concernientes a una pre-ozonación sobre el desarrollo de las unidades CAG.

**Tabla 3.1 Ejemplo de investigaciones en donde se estudia el efecto de una pre-ozonación sobre el funcionamiento de los SCAAB.**

Tipo de Agua	Compuesto objetivo (parámetro de control)	Observaciones	Referencia
Agua destilada	Sustancias húmicas (COD, U.V. 254 nm)	La adsorbabilidad de COD sobre el CAG varía considerablemente en una ozonación. Ese efecto es considerado por un aumento en la biodegradabilidad sobre el CAG. Los efectos cuantificados mediante una actividad biológica sobre el CAG han sido comparados entre CAG con y sin actividad biológica.	De Laat y col. 1991
Agua de Río	Sustancias húmicas (COT, O <sub>2</sub> )	La rapidez de eliminación de las sustancias húmicas ozonizadas por un CAG cultivado muestran que fueron tres veces superior a un CAG abiótico	Somiya y col. 1986
Agua de río	Fenol <sup>14</sup> C (COT, <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> )	La ozonización de la MON acelera el desarrollo bacteriano sobre el CAG. El fenol a 50µg/l comienza a ser biodegradado después de 60h (producción de <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> )	Dewaters y Digiano, 1990



### 3.8.3 Influencia de una pre-cloración

Se sabe que siempre que se preclora el agua se conduce a la formación de productos óxidos o de compuestos orgánicos clorados más complejos los cuales son menos biodegradables que los compuestos orgánicos originales. Una precloración puede tener un efecto bactericida, que será desfavorable para la actividad biológica en las unidades de CAG (**Sotheimer y col., 1978**). La importancia de este efecto depende de las especies oxidantes presentes en el agua (**Comitte AWWA, 1981**).

## 3.9 CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA PRESENTE EN LOS SCAAB

El término biomasa es utilizado para designar al conjunto de microorganismos y material extracelular que ellos producen. Los últimos constituyen una matriz de polisacáridos, que serán responsables de las ventajas de las bacterias fijas en comparación de las bacterias libres. Esta matriz puede actuar como (**Freemann y Lock, 1995**):

- Sistemas de retención de los nutrimentos en solución.
- Medio de transporte entre las células
- Soporte para mantener cercanas las bacterias y sus enzimas extracelulares.

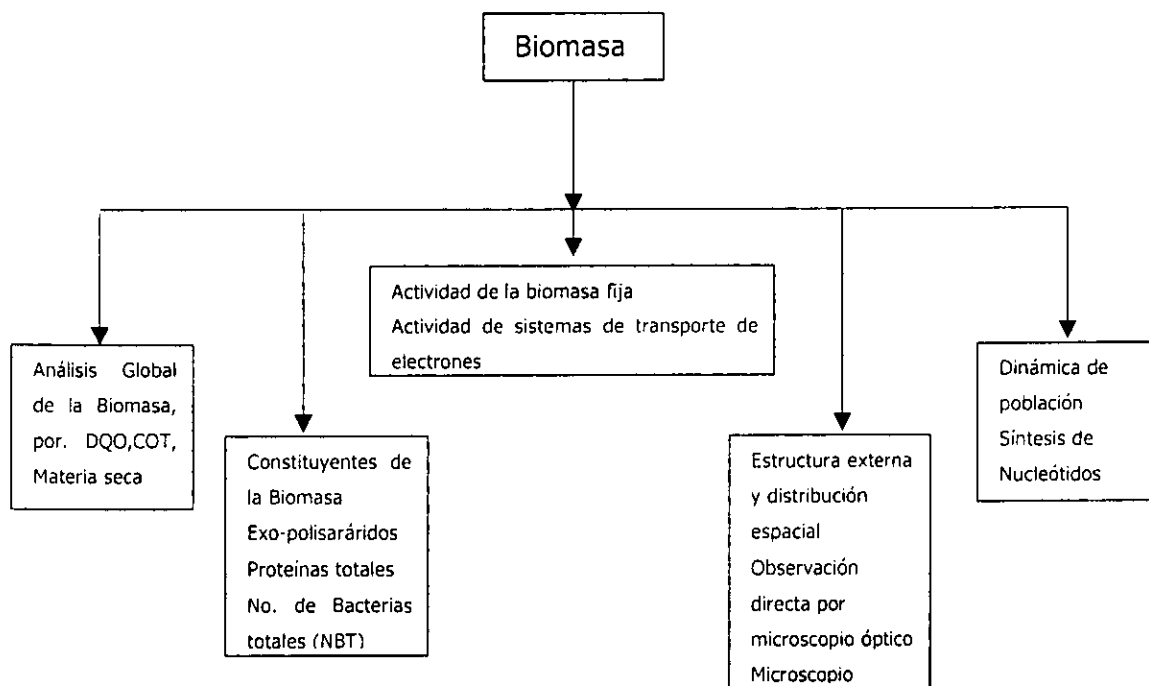
La caracterización de la biomasa fija sobre el carbón activado es muy importante para evaluar su influencia sobre su desarrollo en unidades de CAG.

### Caracterización

La caracterización de una biomasa consiste en determinar el tipo y cantidad de microorganismos presentes, cuantificar sus constituyentes, evaluar su actividad de biodegradación y estudiar su medio de fijación y distribución sobre los soportes. La



Figura 3.6 reproduce un esquema sencillo propuesto para caracterizar la biomasa (Lazarova y col., 1992).



**Figura 3.6. Caracterización de la biomasa fija (adaptado a partir de Lazarova y col., 1992)**

La cuantificación total de la biomasa se puede efectuar por la dosificación de los parámetros globales o de uno de sus constituyentes. Por ejemplo, la biomasa activa es cuantificada por los indicadores de actividad bioquímica como la adenosina trifosfato (ATP). La tasa de ATP es relativamente constante en la célula pero varía en las bacterias entre  $10^{-8}$  y  $10^{-10}$  mg/célula (Andrews 1971 citado por, **Bourbigot y col., 1981**). En el caso de filtros de carbón activado, **LeCloirec (1983)** reportó valores de ATP de 250- 500 mg/g de carbón para un filtro de carbón activado utilizado para el tratamiento de aguas residuales de tipo doméstico. Mientras que **Bourbigot y col. (1981)** reportaron valores comprendidos entre 1 y 3 mg/g de carbón para un filtro de agua potable situado en la segunda etapa de filtración.



### 3.10 MODELOS MATEMÁTICOS DE LOS SCAAB

En la literatura se pueden encontrar un número importante de modelos matemáticos para describir el proceso de adsorción y biodegradación sobre carbón activado. La modelación de la adsorción se realiza con base en los modelos de equilibrio y de cinéticas de adsorción presentados en el capítulo 1 de este trabajo. La modelación de la biodegradación se realiza con base en los modelos clásicos para describir el crecimiento de cultivos biológicos como el modelo de Monod el cual se presenta brevemente en la siguiente sección.

#### 3.10.1 Modelos cinéticos de biodegradación

La ecuación de Monod (1949) es la expresión más general y utilizada para describir los procesos realizados por microorganismos. Esta ecuación de naturaleza empírica es similar a la ecuación de Michaelis-Menten. El desarrollo de la primera se apoyó en el hecho de que en realidad, son reacciones enzimáticas las que tienen lugar en el interior de los microorganismos. La ecuación relaciona la velocidad específica del crecimiento de la población con la concentración de consumo de substrato limitante (**García-Ochoa y Santos, 1994**).

$$dC_x/dt = \mu_m \cdot C_s / (K_s + C_s) \cdot C_x$$

y cuando

$$K_s \ll C_s \quad dC_x/dt = \mu_m \cdot C_x$$

$$K_s \gg C_s \quad dC_x/dt = \mu_m / K_s \cdot C_s \cdot C_x$$

El parámetro  $Y$  da una relación estequiométrica entre la velocidad de consumo del substrato y la de producción de biomasa:

$$dC_s/dt = -1/Y \cdot dC_x/dt$$



En las ecuaciones anteriores se ha empleado la siguiente nomenclatura:

Cs : Concentración del substrato

Cx : Concentración de la biomasa

Ks : Coeficiente de saturación media

t : Tiempo

Y : Coeficiente de rendimiento celular

$\mu_m$  : Velocidad de crecimiento máximo de la biomasa

### **3.10.2 Modelos que combinan la adsorción y la biodegradación sobre carbón activado**

Los modelos que describen los procesos simultáneos de adsorción y de biodegradación sobre carbón activado son relativamente complejos. Estos modelos se resumen en la Tabla 3.2. Estos modelos incluyen los mecanismos de transferencia de masa en el carbón activado y de eliminación de la materia orgánica por la acción de los microorganismos. De las modelos presentados en la Tabla 3.1 se diferencian principalmente por: El tipo de mecanismo de transferencia de masa seleccionado (transferencia externa, difusión superficial, difusión porosa, ...), la ecuación que describe la acción de los microorganismos (Monod, Haldane,...) del régimen hidráulico de funcionamiento del sistema (lecho fijo o lecho fluidizado, flujo pistón o perfectamente mezclado). La resolución de estos modelos requiere de la elaboración de programas de cómputo aplicando métodos numéricos.



**TABLA 3.2. Modelos matemáticos para describir la adsorción y biodegradación sobre carbón activado**

AUTORES	*	OBSERVACIONES/CONCLUSIONES
YING y WEBER (1979)	[R] [F] [f]	El crecimiento de la biopelícula está limitado por el sustrato según el modelo de Monod. Flujo pistón con dispersión axial. Doble resistencia a la transferencia de masa. El espesor de la biopelícula alcanza un estado estacionario. No hay resistencia a la difusión en la biopelícula.
BENEDEK (1980)	[P]	Integración de las interacciones entre la adsorción lenta y la biodegradación de COT sobre CAG. Doble resistencia a la transferencia del sustrato. Cinética de crecimiento de la biopelícula de orden cero. Resistencia a la transferencia por parte de la película líquida externa. Difusión en la biopelícula. Flujo pistón. Validación del modelo en una planta piloto.
ANDREWS y TIEN (1981, 1982)	[R] [F] [f]	Espesor de la biopelícula variable. Cinética de crecimiento de la biopelícula de primer orden. Difusión en la biopelícula. Equilibrio de adsorción lineal. Se toma en cuenta la biorregeneración del CAG.
MARTIN col. (1982)	[R] [F]	Proceso BIOCARBONO. Las velocidades de adsorción son descritas por un modelo lineal. Se utiliza la ecuación de Monod. Introducción de la influencia de la temperatura, de la concentración y de las pérdidas de biomasa. Modelo validado en un piloto semi-industrial alimentado ya sea con fenol o con aguas residuales. Se incluye un programa en Fortran.
WANG y TIEN (1984)	[R] [F] [f]	Modificación del modelo de 'ANDREWS y TIEN para tener en cuenta las diferentes concentraciones de aceptores de electrones (vgr, O <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) a diferentes niveles dentro de la biopelícula
CHANG y RITTMANN (1987a,b)		Biopelícula homogénea con frontera móvil. Cinética de biodegradación de tipo Monod. Introducción de un coeficiente de desprendimiento de biomasa. La fijación de bacterias se considera despreciable en comparación con el crecimiento de la biopelícula sobre el soporte.
SPEITEL y col. (1987)	[P] [R] [F]	Un soluto. La adsorción es representada por el modelo HSDM con la isoterma de Freundlich. Se asume la existencia de una biopelícula. La biodegradación es descrita por el modelo de Monod. La transferencia del sustrato entre el "bulto" de la solución y la biopelícula es controlado por la película líquida. Predicción de la concentración en el efluente y la cantidad de sustrato biodegradado (biorregeneración).
KIM y PIRBARAZI (1989)	[R] [f]	Modelo predictivo para lechos fluidizados con recirculación. Se asume una resistencia a la transferencia externa, a la biodegradación y a la difusión en la biopelícula y de crecimiento de biomasa.
SPEITEL y col. (1989)	[P] [R] [F]	Modelo para multicomponentes. Los equilibrios de adsorción son representados por la teoría IAST con la isoterma de Freundlich. El espesor de la biopelícula es función de la posición en el lecho y del tiempo. La biodegradación es representada por la ecuación de Monod. Las pérdidas de biomasa por esfuerzos cortantes son tomadas en cuenta.
SPEITEL y ZHU (1990)	[P] [F]	Modificación del modelo de SPEITEL y col., (1987) para tener en cuenta la heterogeneidad de la biopelícula a concentraciones bajas de sustrato. El análisis de sensibilidad de las variables del modelo mostró que tres parámetros son particularmente importantes: El coeficiente de saturación media de Monod, el coeficiente de difusión superficial y la concentración inicial de la biomasa.
SERVAIS y col. (1986) BILLEN y col. (1992)	[P] [F]	Modelo CHABROL, considera numerosas variables. La materia orgánica es dividida en tres fracciones en función de la velocidad de biodegradación y de la hidrólisis exo-enzimática. La biomasa se clasifica en tres grupos: fija y activa, adsorbida reversiblemente y libre en el agua intersticial. Un sistema de seis ecuaciones diferenciales en función del tiempo es resuelto por el método de Euler. Modelo valida en una planta industrial.
MONTEIRO (1994)	[P] [F]	Modelo MECCA, modelo confidencial. La eliminación de la CODB es modelada en función de la temperatura, de la concentración inicial en CODB, del tiempo de contacto y de tres parámetros de la biomasa. El flujo es considerado como de tipo pistón. Validación del modelo en una planta industrial.

[P] Producción de agua potable

[R] Aguas residuales

[F] Lecho fijo

[f] Lecho fluidizado



### 3.11 APLICACIÓN DE LOS SCAAB EN LA PRODUCCIÓN DE AGUA POTABLE

Como se ha mencionado anteriormente, el carbón activado biológicamente (CAAB) es un proceso que consiste en la adsorción física por el carbón activado y la biodegradación efectuada por bacterias sobre el carbón. Éste ha mostrado mejores resultados que el carbón activado granular, debido a la biorregeneración del mismo por las bacterias (**Nishijima y col., 1997**).

El CAAB es empleado con frecuencia en combinación de otros procesos que incrementan la biodegradabilidad de los compuestos orgánicos o eliminan una buena parte de ellos. Se han reportado trabajos de investigación en los que el CAAB es combinado con los siguientes procesos:

- a) Ozonación
- b) Filtración sobre membranas
- c) Reactores fotocatalíticos

#### 3.11.1 Combinación de los SCAAB con procesos de oxidación

La oxidación química es un proceso capaz de convertir los compuestos considerados como recalcitrantes y tóxicos a compuestos inocuos como el dióxido de carbono y agua (**Lock, 1997**). Sin embargo el costo asociado puede ser comúnmente prohibitivo para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales por lo que comúnmente se encuentra acoplada a un proceso biológico (**Adams y col., 1997**).

Se ha demostrado que la eficiencia de eliminación de compuestos orgánicos se incrementa significativamente cuando se emplea una preoxidación química (**DeLaat, 1988; Prior y col., 1999**), estudiaron el efecto de una preoxidación química sobre el funcionamiento de un SCAAB notando la reducción de la frecuencia de regeneración; promoviendo la estabilidad biológica del agua y reduciendo el crecimiento de bacterias en el sistema de distribución de aguas.



**Woo y col. (1997)**, hacen referencia a varios investigadores quienes han reportado la conversión de compuestos orgánicos refractarios a biodegradables por ozonación. Estos mismos autores demostraron que la ozonación en conjunto con la aplicación de carbón activado biológico incrementa la biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos presentes en el agua. De acuerdo a estos investigadores el empleo de trenes de tratamiento que operan con sistemas de biofiltración o bien membranas de filtración-ozonación-carbón activado asistidos biológicamente pueden abatir la carga de materia orgánica, reportándose valores de aproximadamente 93% de eficiencia de remoción. La ozonación no solamente convierte la materia orgánica en materia biodegradable sino también la materia orgánica particulada en materia disuelta. La separación por la membrana antes de la ozonación remueve no sólo el carbón orgánico particulado sino también una parte de carbón orgánico disuelto y a la vez permite la disolución del carbón orgánico disuelto durante la ozonación.

Por otra parte, **Takeuchi y col. (1998)** han realizado diversas pruebas de depuración de aguas residuales con la combinación de ozono llegando a la conclusión de que muchos compuestos son capaces de ser biodegradados por estos procesos; sin embargo muchos de ellos presentan una tendencia a no degradarse dependiendo realmente de su estructura molecular. Ya que el ozono reacciona con las sustancias orgánicas disueltas en agua para producir aldehídos y ácidos carbónicos llevados a cabo por oxidación primaria, la oxidación parcial de las sustancias orgánicas puede ocurrir por el rompimiento de los dobles enlaces y la degradación de compuestos de bajo peso molecular, pero éste no es capaz de llevarlos a una descomposición total. Por tal razón se considera como un pretratamiento para después emplear la adsorción sobre carbón activado para la biodegradación de los compuestos generados. **Lee y col., (1981)** y **Takeuchi y col. (1998)**; reportaron que las sustancias húmicas con peso molecular mayor de 1000 fueron adsorbidas fuertemente por el carbón activado mientras que, las de menor peso molecular fueron adsorbidas en los poros pequeños. Por otro lado, fue visto que la hidrólisis por ozonación causó un decremento de la adsorción de las sustancias orgánicas. De tal forma, aunque muchas de las sustancias parecieran no





ser descompuestas por ozonización, los efectos que tiene este proceso en conjunto con el carbón asistido biológicamente da resultados favorables.

El uso del CAAB para la remoción de materia orgánica natural y la remoción de microcontaminantes ha sido empleado por diversos investigadores, (**Van der Hoek y col., 1999a**), debido a la eficiencia que representa y a la significativa disminución de los costos de operación al ser empleado en conjunto con los diferentes sistemas de tratamientos convencionales como: coagulación-filtración-ozonización-CAAB. Estos investigadores se basaron en el estudio del río Dune, el cual maneja un gasto de agua de aproximadamente (70 millones de m<sup>3</sup>/ año), observaron que las sucesivas reactivaciones del CAAB no afectan la capacidad de remoción del carbón orgánico disuelto sobre el sistema. El uso de CAAB en conjunto a un sistema de membrana integrado minimiza la carga de manera mayor que el carbón orgánico contenido en la membrana de ósmosis inversa. Como se ha mencionado en diversas investigaciones el carbón orgánico actúa como agente anticorrosivo e inhibidor, además de presentar las siguientes características (**Korshin y col., 1996**):

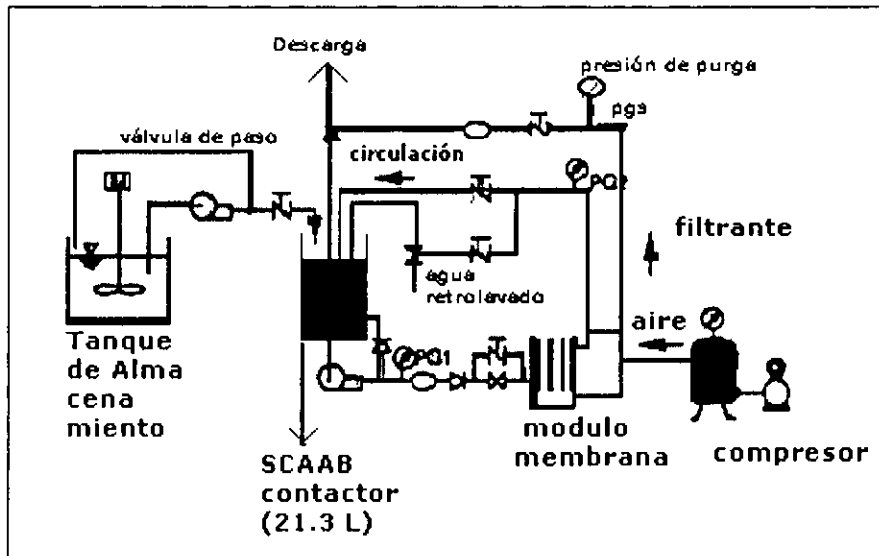
- Actúa como nutrimento para el crecimiento de microorganismos durante el transporte y almacenamiento del agua
- Puede causar efectos tóxicos, mutagénicos y cancerígenos, por ejemplo los plaguicidas y algunos hidrocarburos
- Los problemas en cuanto al olor, color y sabor del agua a tratar.

### **3.11.2 Combinación de los SCAAB con los sistemas de membranas**

Los sistemas de membranas son frecuentemente empleados en los sistemas de purificación y potabilización de aguas residuales, sin embargo éstos generalmente van ligados a otros trenes de tratamiento como en el caso particular de los sistemas de carbón activado asistidos biológicamente en combinación con diferentes sistemas de filtración a través de membranas.

- **Combinación SCAAB y microfiltración**

Las alternativas convencionales empleadas para la purificación de aguas, ya sean aplicadas para el tratamiento de aguas residuales o bien en los procesos de potabilización, se han optimizado a través de los años, las recientes investigaciones han empleando el SCAAB a los sistemas de microfiltración como alternativa en los tratamientos de aguas convencionales (Seo, 1997). El sistema empleado se presenta en la Figura 3.7, en el cual se empleó una membrana híbrida con CAAB-MF, el efluente secundario es alimentado dentro del contactor del SCAAB y mezclado con CAAB, esta mezcla es circulada a través del módulo de la membrana.



**Figura 3.7. Representa el diagrama de flujo para el proceso CAAB-Microfiltración (Seo, 1997).**

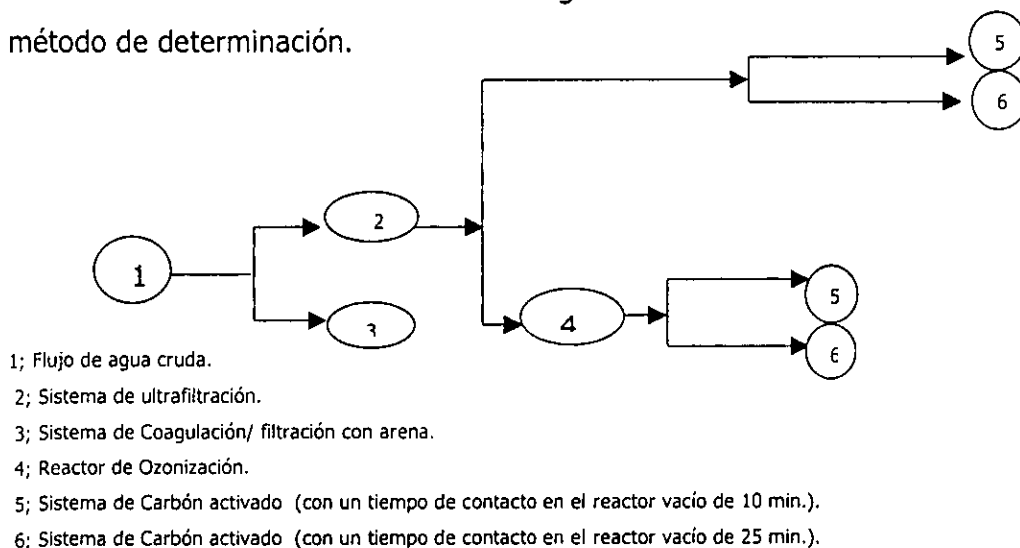
Aparentemente, la capacidad de adsorción del CAAB es 4 veces más grande en relación con el CAP, debido al efecto causado por la degradación biológica y subsecuentemente al efecto de la retención en la membrana, también podemos añadir la interacción entre los cultivos bacterianos y las partículas sólidas, en el cual se estimula la función de los microorganismos. Estos investigadores reportaron que las sustancias como ácido húmicos presentan las siguientes capacidades de desorción 12.1 y 8.7 mg/g respectivamente, estos valores son significativamente más



altos comparados con 3.6 y 0.2 mg/g obtenidos con la aplicación del CAAB. Por tal razón se puede concluir que la estimulación de la adsorción del carbón activado por el efecto biológico produce un efecto positivo en el proceso de degradación, ya que las bacterias permiten que el material contaminante sea degradado dando lugar a espacios libres en la superficie del carbón activado.

- **Combinación SCAAB y ultrafiltración**

Otra aplicación de los SCCAB es encuentra en conjunto con los sistemas de ultrafiltración (**Mallevalle y col., 1993**). Muchas investigaciones son llevadas a cabo comparando los efectos sobre la eficiencia de remoción a través de diversos trenes de tratamiento como es el caso de **Park y col. (1997)**, quienes trabajaron de acuerdo al siguiente diagrama de flujo de la Figura 3.8, para observar el efecto que presenta la presencia de cada uno de los procesos en función de la capacidad de remoción de los contaminantes. Los resultados encontrados demostraron que el proceso de ultrafiltración en relación a los procesos de coagulación/filtración es más eficiente, para la remoción de la materia orgánica. La Tabla 3.3 presenta las eficiencias de remoción de la materia orgánica en función de la absorbancia como método de determinación.



**Figura 3.8. Diagrama esquemático experimental de pruebas de combinación de SCAAB con procesos de membrana (Park y col., 1997).**



En el caso de ultrafiltración-filtración con carbón activado asistido biológicamente fue encontrada que la capacidad de remoción  $N-NH_4$  estuvo por encima del 90% después de 35 días de operación (al principio de la primera etapa); El consumo de CAAB fue variado de acuerdo a la proporción de  $N-NH_4$  removidos. La eficiencia de remoción en el lecho fijo se vio afectada por el tiempo de contacto en este ya que para 10 min la eficiencia de remoción fue de 94%, y para 25 min fue de 98%. Los resultados encontrados se muestran en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3. Comparación de la eficiencia de remoción de la materia orgánica (Park y col., 1997).**

Proceso	COT(mg/l)	UV254 absorbancia( $m^{-1}$ )	Eficiencia (%)
FAC	6.56	17.5	-
FAC/UF	2.33	8.5	-
*FAC/UF/CAAB10min	0.39	3.5	94
*FAC/UF/CAAB25min	0.32	2.5	98

FAC, flujo de agua cruda en la entrada.

UF, sistema de ultrafiltración.

SCAAB, 25,10(min.); carbón activado asistido biológicamente en un lecho fijo a diferentes tiempos.

- Las eficiencias de remoción no fueron proporcionadas.

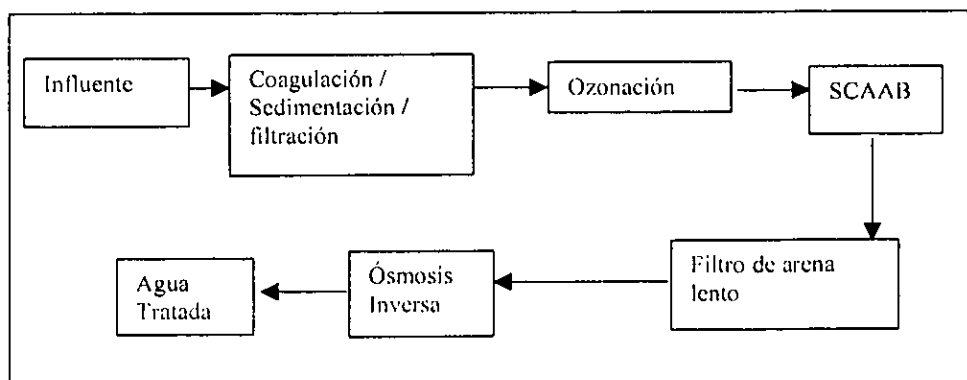
De acuerdo a los resultados reportados según estos investigadores se puede resaltar que el tiempo de contacto con el lecho aumentará la eficiencia de remoción de dichos compuestos, de igual manera se puede decir que la aplicación de sistemas de ultrafiltración en conjunto con los procesos de ozonación – carbón activado asistido biológicamente remueve los contaminantes dispersos en el agua de una manera más eficiente.



- **Combinación SCAAB y ósmosis inversa**

Los SCAAB eliminan la mayor parte de la carga orgánica del agua y ofrecen un efluente libre de sólidos en suspensión y un bajo contenido de carbón orgánico disuelto (COD), los cuales los presenta con un adecuado pretratamiento para subsecuentes operaciones de depuración con procesos de membrana como la ósmosis inversa. **Van der Hoek y col. (1999b)** emplearon para la potabilización de un agua el diagrama que se presenta en la Figura 3.9.

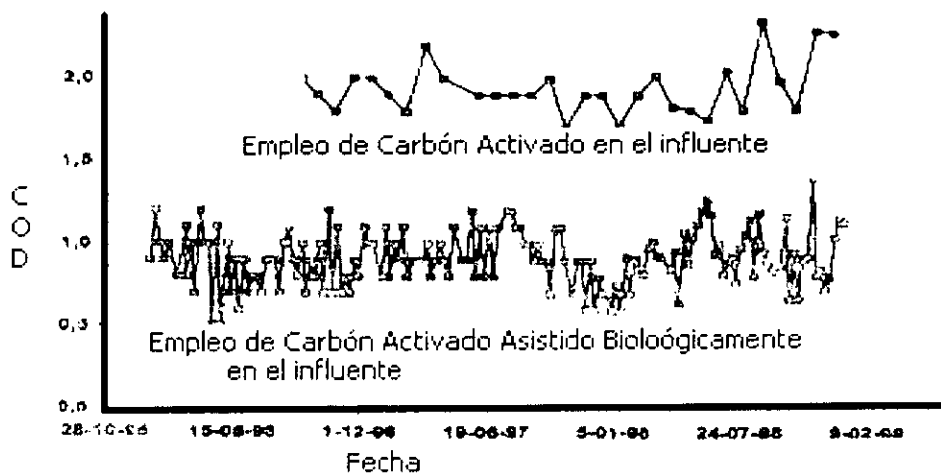
El tren de tratamiento consiste de los siguientes sistemas coagulación/floculación, ozonación, filtros de carbón activado asistido biológicamente, filtros de arena lentos y el sistema de ósmosis inversa; estos tipos de trenes de tratamientos son empleados en potabilización y purificación de aguas provenientes de lagos, ríos y presas. Los SCAAB contribuyen a la reducción del carbón orgánico disuelto (COD), carbón orgánico asimilable (AOC por sus siglas en inglés) y la formación de biopelícula (BFR, por sus siglas en inglés) hechas por la adsorción y biodegradación del material orgánico. La Figura 3.10, muestra los resultados de la operación con los SCAAB para la eliminación del carbón orgánico disuelto (COD); durante el periodo de estudio la productividad de la membrana disminuye un 16%, el cual puede ser tomado en cuenta como una muy buena proporción del sistema RO (**Harfst, 1994**).



**Figura 3.9. Uso de SCAAB con Ósmosis inversa para los procesos de potabilización y purificación (Van der Hoek y col.1999 b) .**



Un efecto excelente de la ósmosis inversa resulta de la aplicación de CAAB en el pretratamiento. La membrana puede operar sin ningún tipo de limpieza por un período de un año; de acuerdo a la Figura 3.10, el empleo de CAAB disminuyó grandemente la carga de la COD prologando de esta manera la vida útil de la membrana de ósmosis inversa.



Nota: C.O.D. (carbón orgánico disuelto en mg/l).

**Figura 3.10. Remoción de Carbón orgánico disuelto por el proceso de CAAB, según los trabajos realizados en el río Dune (Harfst, 1994).**

El sistema de Membrana Integradas en conjunto con el SCAAB produce una excelente calidad del agua residual ya que reduce la carga del medio ambiente y a la vez los costos de operación (Van der Hoek y col., 1999b); es por ello, que es usado en los trenes de tratamiento para la optimización de los procesos de ósmosis inversa.



## 3.12 APLICACIÓN DE LOS SCAAB EN TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

### 3.12.1 Eliminación de compuestos orgánicos con los SCAAB

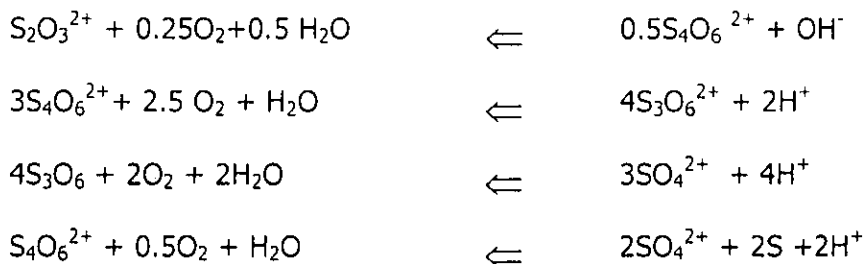
**Voice y col. (1992)** estudiaron a través de un reactor de lecho fluidizado, el tratamiento de aguas residuales que contienen como contaminantes al benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX), considerados como algunos de los principales compuestos de la gasolina, logrando eliminarlos hasta en un 94%.

**Orshanky y Narkis (1996)** realizaron una serie de estudios comparativos para determinar la capacidad de adsorción y de biodegradación de compuestos orgánicos utilizando para esto al fenol y a la anilina. Primero se le dio un tratamiento biológico y adsorción con carbón activado en polvo a cada uno por separado y luego adsorción y biodegradación simultáneamente. En el tratamiento biológico los estudios cinéticos mostraron que la anilina fue más resistente a la biodegradación que el fenol. En el estudio simultáneo del proceso adsorción y biodegradación en conjunto demostraron que la presencia de carbón activado en polvo (CAP) afectaba de una forma diferente la bioxidación de ambos compuestos. Mientras el CAP aumentaba la respiración microbiana en el bioreactor con fenol, reducía significativamente la respiración microbiana en el reactor con anilina; esto se debe principalmente a la diferencia de energía de adsorción que presentan estos compuestos en el CAP. En muchos ecosistemas es común presenciar la combinación de procesos de adsorción y biodegradación. Los organismos contaminantes descargados a la industria, son removidos por diferentes métodos como los arriba mencionados.

La adsorción con carbón activado generalmente va ligada a otros procesos químicos o biológicos. **Binle y col. (1997)**, emplearon el carbón activado en los trenes de tratamientos para la remoción de aguas contaminadas de la industria fotográfica. Como se sabe el carbón activado es aplicado en diversos trenes de tratamiento, pero en este caso en particular es empleado en conjunto con bacterias sulfo-oxidantes (BSO) para la depuración de aguas contaminadas con desechos provenientes de la



industria fotográfica, los cuales llevan una cantidad importante de tiosulfatos y compuestos tóxicos refractarios, los cuales son degradados por éste tipo de bacterias. Para observar este fenómeno, **Binle y col. (1997)** trabajó con la bacteria *Thiobacillus* y *Thiothrix*, la cual tiene la capacidad de oxidar compuestos como los tiosulfatos, sulfatos y sulfuros granulares a través de procesos metabólicos, especialmente a altas concentraciones del primero. En este caso el carbón activado fue empleado para adsorber los compuestos tóxicos refractarios, los cuales inhiben la oxidación de los tiosulfatos a sulfatos por las (BSO). El proceso de degradación es el que se presenta en las siguientes reacciones, de esta manera el pH se incrementa rápidamente por la oxidación de tiosulfato a sulfato.



De tal manera que el tiosulfato es inicialmente oxidado a tetratiónato y se desprende una gran cantidad de iones  $\text{OH}^-$ . De tal forma se verifica que el carbón activado es altamente efectivo como promotor de la oxidación de tiosulfato a sulfato a través de este tipo de bacterias.

### 3.12.2 Proceso combinado de lodos activados y CAP

En este proceso, la oxidación biológica y la adsorción química se producen simultáneamente, al añadir directamente el carbón activado en polvo a los tanques de aireación. Una característica de esta combinación es que presenta un coste reducido, (**Metcalfe y Eddy, 1996**). La adición de carbón activado en polvo presenta





ciertas ventajas para el proceso de lodos activados ya que elimina el cloro, y amoníaco, además de que mejora de la sedimentabilidad de los lodos. La relación matemática en donde se presentan el equilibrio entre la edad de los lodos activados y la dosis de carbón activado en polvo a aplicar está dada por la siguiente ecuación:

$$X_p = X_i \Theta_c / \Theta$$

En la que  $X_p$  = relación de equilibrio del carbón activado en polvo con el sistema de lodos activados

$X_i$  = dosis de carbón activado en polvo, mg/L.

$\Theta_c$  = tiempo de retención de sólidos, días.

$\Theta$  = tiempo de detención hidráulico, días.

Las dosis de carbón suelen variar entre 20 y 200 mg/L. El funcionamiento de edades del lodo mayores favorece la eliminación de materia orgánica por unidad de carbón, mejorando por lo tanto la efectividad del proceso, las razones que explican este fenómeno son las que a continuación se presentan:

- La mayor biodegradación producida por la menor toxicidad
- La degradación de sustancias normalmente no biodegradables debido al aumento del tiempo de exposición de la biomasa durante el proceso de adsorción
- Sustitución de compuestos de bajo peso molecular por otros de elevado peso molecular, lo cual implica una mayor eficacia de adsorción y una menor toxicidad.

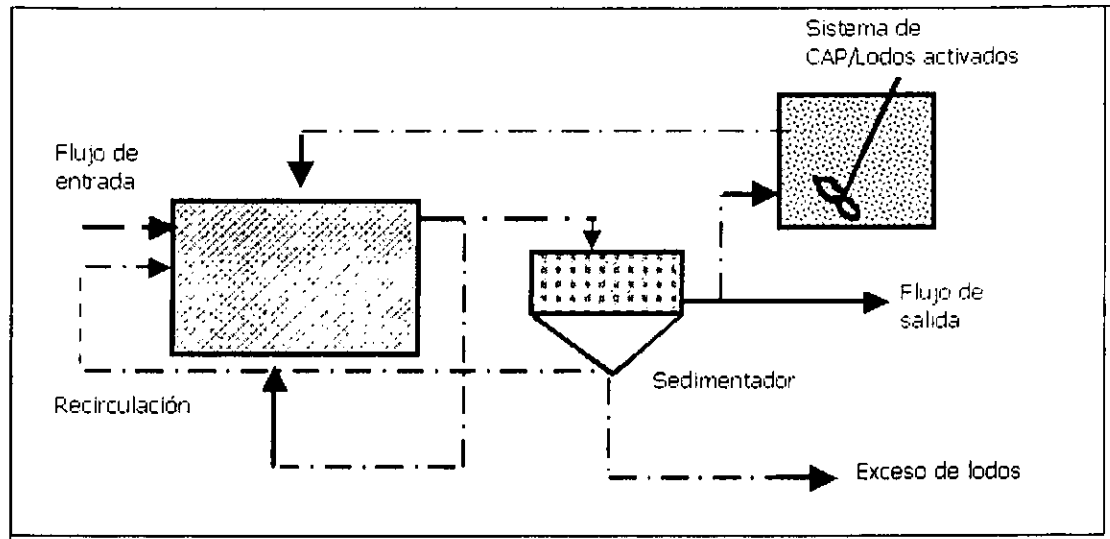
En cuanto a las aplicaciones del proceso de combinación de carbón activado en conjunto de los sistemas de lodos activados se puede mencionar el sistema desarrollado por Dupont a mediados de los años 70's (**Grulich y col., 1973; Scaramelli y DiGiano, 1973**) donde fue empleado para la remoción de aguas contaminadas con compuestos halogenados. Este sistema consistía en la aplicación del carbón activado directamente a los tanques de aireación de los lodos activados obteniendo los siguientes resultados:



- Mejoramiento de remoción de material biodegradable y materia orgánica refractaria (DBO, DQO)
- Mejoramiento de la estabilidad del impacto de las cargas hidráulicas y toxicidad de los contaminantes del agua.
- Mejoramiento del asentamiento de los lodos activados
- Menor toxicidad en el efluente para la pesca
- Menor costo que la adsorción en columna con CAG(carbón activado granular).

En los últimos años numerosos autores reportaron ligeras diferencias en los resultados en relación al mecanismo de CAP-lodos activados para la clarificación de aguas. Lo cual sugiere que hay un efecto sinérgico que podría ser debido a la actividad biológica o bien por la biorregeneración del carbón activado, (**DeWalle y Chian, 1977**). Lo anterior se vio reforzado por los resultados de otros investigadores quienes obtuvieron buenos resultados al combinar la degradación biológica causada por los lodos activados y la adsorción física sobre el carbón activado. (**Xiaojian y col., 1991**).

Otro ejemplo de aplicación de este sistema fue el realizado por **Bornhardt y col. (1997)**; quienes reportaron elevadas eficiencias de remoción de la materia orgánica empleando diversos tipos de CAP en combinación con los lodos activados. Emplearon para ello los siguientes CAP: PICA PCO, NORIT W-20 y W35. Este trabajo fue realizado a escala de laboratorio. Para todos los casos la aplicación del CAP mejoró significativamente el asentamiento de los sistemas de lodos activados, reduciendo el volumen de contaminantes. En la planta piloto se trabajó con estos tipos de carbones activados los cuales fueron añadidos a tanques de agitación en un tiempo de 30 min. Posteriormente el carbón en polvo fue separado por microfiltración a través de una membrana de polipropileno, como se presenta en la Figura 3.11. La alimentación de CAP durante el tratamiento simultáneo fue alrededor de 3 horas.



**Figura 3.11. Diagrama de flujo del proceso de lodos activados combinado con CAP, Bornhardt y col. (1997).**

De tal forma que los resultados obtenidos en cuanto a la capacidad de remoción de éstos fueron del 24% en general, el PICA PCO reduce el 20% de los compuestos halogenados, el NORIT W-20 y W-35 presentan reducciones de 9%. Por lo que hay un beneficio subsecuente y tratamiento simultáneo por lo antes reportado, pero no hay evidencia de un efecto sinérgico en la adición de CAP a los lodos activados, de tal forma fue igualmente observado que no se presenta una biorregeneración sobre el carbón activado.

Este sistema representa un proceso convencional de biomasa suspendida. Aunque la distinción entre el crecimiento en el soporte y en suspensión no es clara. El sistema de lodos activados puede contener biopelícula microbianas en suspensión. El sistema de lodos activados-carbón activado (PACT), es una versión del sistema de lodos activados de flujo continuo y biomasa suspendida. La adición de carbón proporciona un mecanismo de remoción de compuestos recalcitrantes.

En este sistema el agua entra al tanque de aireación, es mezclada con el carbón y microorganismos, el efluente pasa a un sedimentador donde los sólidos del licor



mezclado son sedimentados y separados. Una parte de la mezcla biomasa-carbón es recirculada al sistema para mantener la concentración de biomasa deseada. Debido que el carbón es desechado con la biomasa, carbón nuevo es adicionado para mantener la concentración de carbón deseada.

**Kif y col. (1998)** compararon la eficiencia de los lodos activados combinados con CAP y de éstos solos. Observando que los sólidos suspendidos (SS) sobre el CAP comparados con lodos activado solos, y el tamaño de los flóculos fue reducido, ya que la membrana permeable de CAP-Lodos activados es mucho más amplia en comparación con los lodos activados normales. Esto es porque al llevar consigo CAP decrece no solamente la compresibilidad de los flóculos en los lodos sino también el contenido de sustancias poliméricas extracelulares (SPE) dentro de los flóculos microbianos, los cuales incrementan la porosidad de la porción de la capa aumentando el flujo en la membrana.

Los lodos activados, fueron pre-tratados por 30 días antes de ser empleados, siendo alimentados con diversos nutrimentos como:  $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  entre otros. Estos lodos activados fueron colocados en dos dispositivos experimentales que funcionaban en paralelo. En uno de ellos se adicionó CAP en dosis de 0.5-0.2 g/ día. La película microbiana estable fue formada sobre la superficie del CAP después de un mes de operación. La concentración de sólidos suspendidos en el reactor de CAP-lodos activados ( $\text{SS}_{\text{CAP}} = 3,600 - 5,000 \text{ mg/L}$ ) fue ligeramente mayor comparada con la del sistema de lodos activados convencionales ( $\text{SS}_{\text{LA}} = 3,000 \text{ mg/L}$ ).

En cuanto al efecto de la adición del CAP sobre las sustancias poliméricas extracelulares (SPE) se observó lo siguiente: El contenido de los compuestos microfloculantes tienen una gran influencia sobre la permeabilidad, estos son principalmente proteínas, polisacáridos y ácidos los cuales son considerados por su efectividad de llenar el vacío entre el espacio de biomasa y las partículas en el



flóculo. Estos podrían alterar la porosidad y estructura de la capa formada sobre la superficie de la membrana. Las proteínas y carbohidratos contenidos en las SPE fueron reducidos por el CAP-Lodos activados alrededor de un 50% más que aquellos en los que se empleó lodos activados. Esto se debe al efecto de la adsorción o unión de los extractos de SPE en la superficie de CAP o por la reducción en la excreción de SPE del crecimiento de los de los microorganismos.

Los sistemas biológicos para el tratamiento de aguas residuales pueden ser diseñados para además de eliminar materia orgánica carbonosa, transformar el nitrógeno amoniacal presente en las aguas a nitratos (nitrificación) e incluso eliminarlo completamente al trasformarlo a nitrógeno gas (denitrificación). Objetivos similares pueden ser alcanzados en un sistema biológico en el que se introduzca carbón activado.

### **3.12.2.1 Nitrificación**

**Wanner y Sadoka (1994)** realizaron un trabajo con un sistema de lodos – CAP que ejemplifica el uso de estos sistemas con un objetivo de nitrificación. Como es conocido, las bacterias nitrificantes existen en pequeñas cantidades en los sistemas de lodos activados debido a su bajo crecimiento. Este autor encontró que el CAP permite incrementar el grado de nitrificación de un agua residual con respecto a un sistema de lodos activados convencional. La explicación de esta observación se basó en el hecho de que la superficie del CAP ofrece un ambiente favorable para una mayor proliferación de las bacterias nitrificantes y por ende una mayor remoción del nitrógeno amoniacal. En el estudio de Wang (1994) se emplearon cuatro reactores, el primero con lodos activados, y los tres últimos con tres diferentes tipos de CAAB-Lodos activados, en los cuales fue medida la concentración de nitrógeno total (NT), nitrógeno amoniacal ( $N-NH_4^+$ ) y nitratos ( $NO_3^-$ ) en el influente y efluente de cada reactor en estado estacionario. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.4, en donde se presentan los porcentajes de nitrificación obtenidos y la relación del efluente y el influente en los cuatro sistemas empleados.



Tabla 3.4. Porcentaje de Nitrificación de los lodos activados y CAP-LA (dosis de CAP=1.0 g/L) (Wanner y Sadoka 1994).

Sistema Empleado	Influyente (mg/L)			Efluente mg/L)		
	NT	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Porcentaje de Nitrificación (%)
LA	144	83	ND	86-110	11-25	8-17
CAAB-LAI	144	83	ND	80-96	26-38	18-26
CAAB-LAII	144	83	ND	62-84	36-56	25-38
CAAB-LAIII	144	83	ND	52-74	64-80	43-55

Donde:

LA: Lodos activados

CAP-LA I,II,III; carbón activado polvo combinado con el sistema de lodos activados de tres tipos diferentes.

ND: no detectable.

De la tabla anterior se observa que la adición del CAP aumenta considerablemente el porcentaje de nitrificación con respecto al sistema de lodos activados convencional. Los mejores resultados se obtuvieron con el carbón activado que presentaba la mayor macroposidad, lo cual permite suponer una mayor fijación de bacterias nitrificantes.

### 3.12.2.2 Denitrificación.

Casi todos los sistemas de denitrificación han sido llevados a cabo por bacterias heterotróficas empleando carbón orgánico como donador de hidrógeno según resultados obtenidos por **Issac y col. (1994)**. El carbón orgánico es empleado como donador de hidrógeno ya que tiene un contenido relativamente alto de hidrógeno comparado con el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para ser reducido (**Bernet y col., 1996**). Recientemente, el CAAB es aplicado por tener una mejor aceptación en la degradación de carbones orgánicos en procesos de denitrificación (**Sison y col., 1996**), presentado los modelos conceptuales que rigen el fenómeno de bio-regeneración sobre el CAAB. La biorregeneración es incierta por la dificultad que presenta para ser medida experimentalmente, al igual que la biodegradación y la



adsorción que ocurren en el CAAB simultáneamente, (**Hutchinson y Robinson, 1990**).

**Kim y col. (1997)**, estudiaron la desnitrificación biológica en lechos fluidificados empacados dos tipos de medios, un agregado artificial ligero artificial (ALA, *activated light aggregate*) y carbón activado en grano (CAG) de origen mineral (Filtrisorb 400, Calgon Co.). Uno de los objetivos de este trabajo fue evaluar el efecto que hay en la relación del C/N sobre la bio-regeneración del CAAB. La glucosa es abastecida como fuente de carbono durante el período experimental. En una primera etapa experimental, el carbón orgánico suministrado fue abastecido en cada columna por 20 minutos en experimentos semi-batch. En una segunda etapa, los experimentos fueron variados de 8-24 horas. El carbón orgánico fue controlado manteniendo la relación C/N la cual fue de 7.06. Las columnas fueron operadas con tiempos de contacto con base en el lecho vacío (EBCT, por sus siglas en inglés, *Empty Bed Contact Time*) de 5, 10, 20, 40 y 60 minutos. Los parámetros que fueron monitoreados son los siguientes: El carbón orgánico disuelto,  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  y la biomasa atribuida sobre el CAAB.

Para estos experimentos se emplearon cinco columnas, las cuales llevaron a cabo una eficiencia de desnitrificación en un intervalo de 71% a 99%, variando la relación del influente C/N. En dichos experimentos se observó que el CAG funciona como tanque de reservorio para la glucosa residual usando los microporos durante un tiempo, ya que las bacterias desnitrificantes adsorben la glucosa como su fuente de carbono cuando ésta no es alimentada a la columna. Estos resultados sugieren que la bio-regeneración podría ser influenciada por la relación C/N en el ambiente alrededor del CAG. La Tabla 3.5 muestra la relación entre la eficiencia de desnitrificación y las características de la biopelícula del CAG y ALA bajo el abastecimiento continuo.

**Tabla 3.5 Comparación Completa de N removido y las características de la biopelícula sobre el continuo abastecimiento (Kim y col., 1997).**



Medio	EBTC (min.)	Biomasa atribuida (mg/g)	Grosor de la película ( $\mu\text{m}$ )	Remoción completa de N (%)	Remoción de COD (%)
CAG	5	70	430	97.3	97.2
	10	33	250	96.7	96.4
	20	20	170	99.2	95.1
	40	8.5	85	98.1	97.2
	60	55	55	99.5	94.5
ALA	5	59	350	95.2	92.6
	10	26	190	96.3	94.2
	20	14	120	98.9	96.5
	40	6.1	56	97.2	94.1
	60	3.9	37	96.8	94.9

La razón por las cuales se notó un desarrollo de la actividad microbiana sobre el carbón activado son las siguientes:

1. Incremento de la concentración carbón orgánico en la superficie del carbón activado
2. Incremento del tiempo de contacto entre la biomasa y el carbón orgánico adsorbido
3. Incremento de la concentración de oxígeno sobre la superficie del carbón activado
4. Mantenimiento de la actividad de las bacterias suspendidas debido a la adsorción de los compuestos tóxicos a las partículas del CAG. Denotando el incremento de la concentración de las sustancias orgánicas sobre la superficie del carbón activado fue la razón por la cual se incremento la actividad de nitrificación.

Se considera que el CAG fue empleado no solamente como medio de soporte para las bacterias denitrificantes sino también como el medio de estado temporal para la inyección de la glucosa por adsorción y como fuente de carbono para la denitrificación a través del proceso de bio-regeneración. El porcentaje de eliminación de carbón orgánico fue mayor con el incremento del tiempo de retención en el reactor incrementando la frecuencia de inyección de glucosa.

Estos resultados sugieren que la capacidad de bio-regeneración fue variada para adaptar los microorganismos al posible cambio en el ambiente. En otras palabras,

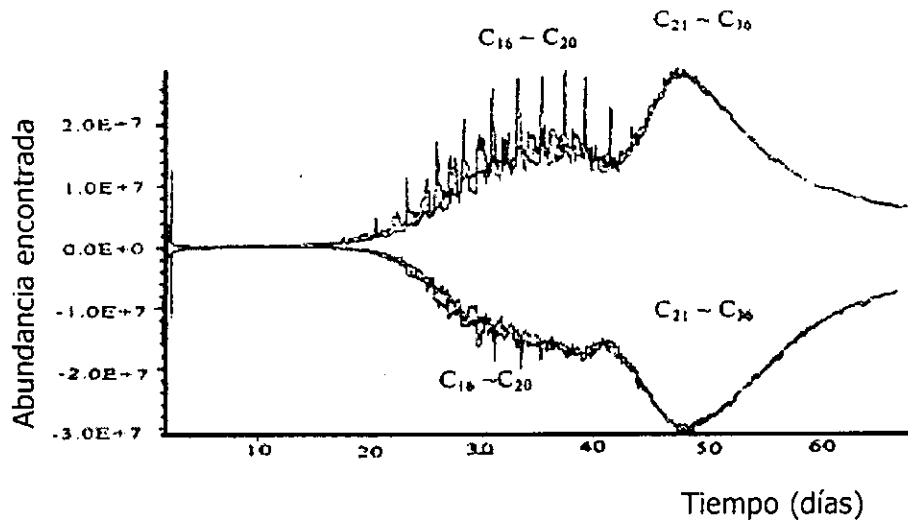




**Kim y col. (1997)** sugirieron que la actividad de denitrificación en el tratamiento de agua entorno al carbón activado fue mejorada debido a la alta relación entre C/N la cual fue mantenida por la existencia de la glucosa sobre la superficie del carbón activado por la adsorción. La actividad de denitrificación en la columna de CAAB fue alrededor de 1.8 veces mayor que en la columna ALA bajo el modo de abastecimiento continuo.

### **3.13 APLICACIÓN DE UN SCAAB EN CONJUNTO CON UN SISTEMA DE BIORREMEDIACIÓN PARA LA RECUPERACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS**

Recientemente **Huang y col. (2000)** reportaron un estudio en el cual utilizan un sistema de carbón activado que presentaba una actividad biológica para conformar un sistema de biorremediación de un suelo contaminado con hidrocarburos. El sistema de carbón activado fue inicialmente inoculado por bacterias capaces de descomponer los hidrocarburos objeto de estudio. Los análisis fueron realizados a través de Cromatografía de gases/Espectrofotometría de masas. Una serie resultados son presentados en la Figura 3.12. En dicha figura se presentan los espectros obtenidos del agua antes y después del tratamiento con el sistema de carbón activado, se observan algunos picos que representan hidrocarburos con bajo peso molecular los cuales decrecen después del tratamiento. Lo anterior indica que las bacterias fijas en el carbón activado degradar estos hidrocarburos.

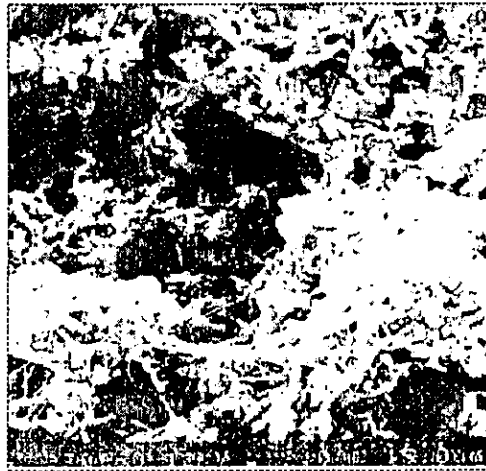


**Figura 3.12. Concentración de hidrocarburos obtenidos por CG/MS antes y después de biorremediación, (64 días de operación) Huang y col. (2000).**

Las ventajas encontradas al emplear los SCAAB a los sistemas de biorremediación son las siguientes:

1. Podría facilitar la selección y retención de microorganismos capaces de degradar los compuestos vertidos en el reactor
2. El carbón activado ofrece una gran área de interfase entre la mezcla de bacterias, el agua y los hidrocarburos vertidos
3. El sistema puede trabajar continuamente para producir bacterias que serán empleadas en la biorremediación.

La Foto 3.5, muestra el crecimiento de las bacterias sobre el carbón activado asistido biológicamente. La superficie esta completamente cubierta por bacilos cortos y largos después 72 días de operación del sistema.



***Foto. 3.5. Crecimiento de las bacterias sobre el CAAB***

Después de 72 días de cultivo la concentración bacteriana fue superior a  $4 \times 10^{11}$  células/mL. Se constató (como era previsible) que los principales factores para controlar la biodegradación son la actividad bacteriana, temperatura, oxígeno, nutrientes, pH y agua contenida. Controlando todos estos factores manteniendo el pH entre 6 y 7, la temperatura a 20°C, la concentración de N-F (0.1%) fue obtenido un enriquecimiento por encima del 60-70% en el sistema empleando bacterias en el carbón activado.



### 3.14 SISTEMAS COMERCIALES

Comercialmente, los sistemas más empleados internacionalmente son los producidos por la empresa francesa *Compagnie Générale des Eaux*. En el tratamiento de aguas residuales, ofrece al menos tres tipos de procesos basados en el principio de los SCAAB: Biocarbón<sup>®</sup>, B2A<sup>®</sup> y Filtraflo<sup>®</sup>.

El proceso Biocarbón consiste de un reactor provisto de un material granular, sumergido y aireado (o no) en la masa. El agua a tratar, que entra en la parte superior del sistema, atraviesa el lecho filtrante en el cual están fijadas las bacterias. Estos microorganismos utilizan para su propio desarrollo los componentes químicos de la contaminación, asociados (o no) con el oxígeno contenido en el aire insuflado. Simultáneamente a esta biodegradación, las materias en suspensión y la biomasa producida quedan retenidas mediante simple filtración descendente. La aireación del material se realiza mediante una rejilla de difusión situada a aproximadamente 20 ó 30 cm por encima de la losa que soporta el lecho de material granular. Con el fin de eliminar las materias en suspensión y la biomasa acumuladas en los espacios intersticiales del material, se lava periódicamente en el lecho granular. El exceso de lodo se evacua hacia la parte alta del sistema, a contracorriente al flujo del líquido.

El procedimiento B2A consiste en una filtración ascendente de un agua bruta (previamente desbastada) a través de diferentes capas de un material de granulometría decreciente. Este principio de multicapa permite realizar tres tratamientos depuratorios normalmente disociados en una cadena de filtración clásica: Retención de las materias en suspensión del agua residual gracias al material de mayor granulometría, eliminación de la contaminación orgánica y nitrogenada mediante las bacterias fijadas en los materiales, retención de las partículas provenientes de la actividad biológica gracias al material de granulometría más fina. El aire, a co-corriente con la alimentación del agua, puede ser insuflado en diferentes niveles según el tratamiento deseado: una insuflación de aire en la parte baja del filtro biológico permite obtener condiciones aireadas en todo el reactor. Las bacterias eliminan entonces la contaminación orgánica y el amoníaco (nitrificación). Una

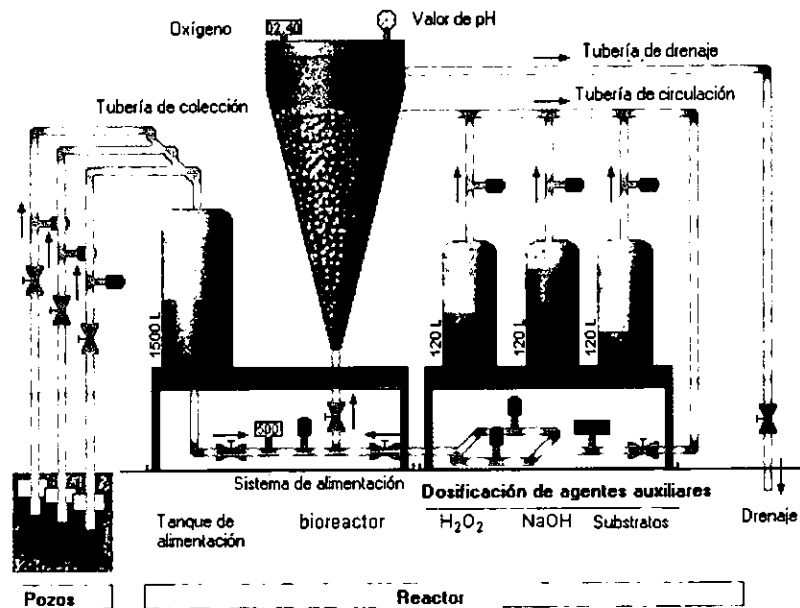


**insuflación** en la parte superior del filtro biológico permite obtener una zona de anoxia (abajo) y una zona aireada (arriba). En la zona aireada, los procesos biológicos son los mismos que los descritos anteriormente. En la zona de anoxia, la alimentación con agua bruta (aporte máximo de contaminantes orgánicos) permite optimizar la transformación de los nitratos, provenientes de la recirculación de las aguas nitrificadas en oxígeno gaseoso (denitrificación).

El sistema Filtraflo funciona con el principio de una filtración descendente del agua a través de un lecho granular. El material filtrante puede ser en mono o doble capa. De acuerdo con las características del agua a tratar y de los objetivos de tratamiento buscado se pueden utilizar diversos materiales granulares: carbón activado, arena, "schiste", antracita, etc. Las funciones del Filtraflo son múltiples: retención de las partículas en suspensión, adsorción de microcontaminantes (plaguicidas, detergentes,...), biodegradación del carbono orgánico, eliminación de nitratos.

El problema de la innovación tecnológica de la regeneración biológica del carbón activado es que el carbón activado contaminado debe ser transferido de la unidad de filtrado a la unidad de regeneración. Con el objeto de reducir los costos de trabajo y evitar los paros en los procesos de filtrado, en Suecia (<http://www.bartetzko.com/english/futour.htm>) han desarrollado un proceso en un solo paso que combina la filtración por carbón activado con la regeneración biológica del carbón activado (Figura 3.13). En este simplificado proceso el fluido contaminado pasa a través del reactor de lecho fluidizado y es purificado al mismo tiempo por microorganismos y en presencia de carbón activado.

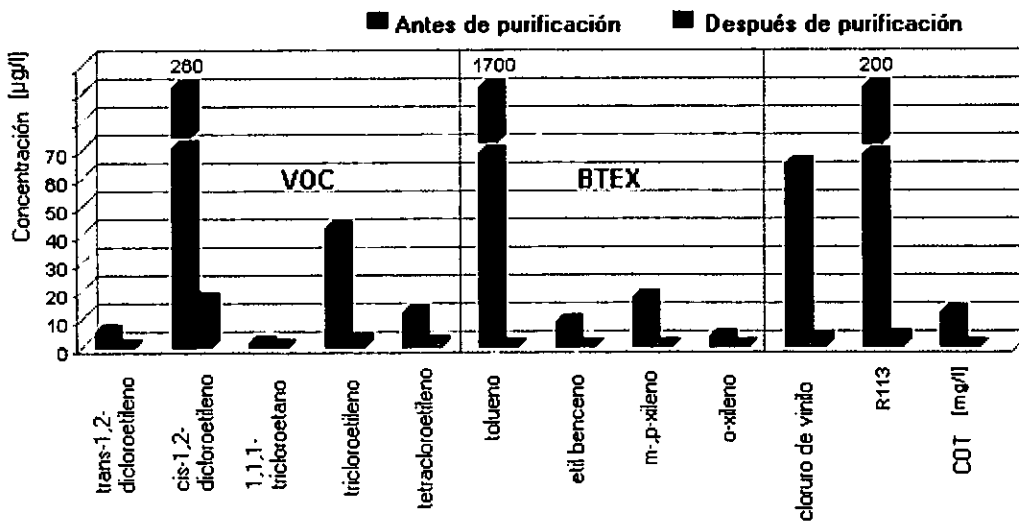
Con el propósito de optimización es necesario regular el pH, empleando peróxido de hidrógeno como fuente de oxígeno y otros nutrientes son añadidos. La descomposición biológica de los contaminantes es llevada a cabo dentro de un reactor similar donde el fluido es purificado de los contaminantes, ya que la combinación de microorganismos y la capacidad de adsorción del carbón activado produce un efecto sinérgico que puede ser observado.



<http://www.bartetzko.com/english/futour.htm>

**Figura 3.13. Sistema de carbón activado asistido biológicamente (lecho fluidizado)**

Con este sistema se han realizado estudio de eliminación de distintas familias de compuestos orgánicos cuyos resultados se muestran en la Figura 3.14.



<http://www.bartetzko.com/english/futour.htm>

**Figura 3.14. Resultados de eliminación de compuestos orgánicos en un SCAAB**



Los datos encontrados muestran una capacidad de purificación, la cual no es explicable sobre la base de la simulación de la adsorción y la descomposición biológica de los contaminantes. La razón del aumento de la capacidad de purificación es el considerable incremento de la eficiencia de la descomposición biológica de los contaminantes. Es ventajosa para la práctica, debido al posible incremento en el flujo o el decremento en el volumen del reactor. Si el contenido de contaminantes varía, y si nuevos contaminantes aparecen en el fluido, el carbón activado puede tener un efecto de buffer. Comparado con el sistema biológico original las bacterias son sin embargo, menos sensibles a los efectos mencionados y la fase inicial es innecesaria. Los microorganismos aplicados son especies bacterianas que crecen naturalmente en el agua contaminada u otras especies bacterianas, las cuales fueron adaptadas para la descomposición de contaminantes especiales. Empleando 50 litros para demostración en la unidad han sido posible hasta ahora, descomponer los siguientes contaminantes: volátiles, hidrocarburos halogenados, benceno, tolueno, xileno, fenol, aceite mineral- hidrocarburos y plaguicidas.



## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo se ha compilado y analizado la información más relevante y actual que se tiene sobre la aplicación del carbón activado en el tratamiento de aguas, haciendo énfasis en los sistemas de carbón activado en los que se permite o promueve el desarrollo de una actividad biológica.

Se mostró que el uso del carbón activado en el tratamiento de aguas se basa en tres propiedades básicas que tiene este material: Una importante capacidad adsorbente, estructura electrónica que le confiere propiedades de reductor químico y una superficie porosa que ofrece un ambiente muy favorable para la fijación y desarrollo de microorganismos. Tradicionalmente, sólo las dos primeras propiedades de las tres antes mencionadas son las que se han aprovechado para la depuración de aguas. La tercera propiedad, la que permite que se presente un fenómeno de biodegradación de contaminantes orgánicos no es si no hasta hace algunos años realmente valorada. Por otro lado tenemos que este material tiene gran aplicación como removedor de materia orgánica, entre otros diferentes contaminantes llevándolo a ser uno de los más importantes medios para el tratamiento de aguas provenientes de la industria.

Generalmente el carbón activado es empleado por su bajo costo ya tiene la capacidad de ser regenerado aproximadamente hasta 5 veces obteniendo resultados favorables en cuanto de la degradación de los contaminantes. Para ello diversos han sido los investigaciones citadas en esta tesis monográfica en la cual se mencionan los distintos contaminantes depurados a través del uso de este material en sus diversas presentaciones de acuerdo al tipo de contaminante.

Con la información que se recabó, se mostró que existen dos presentaciones principales en las que se usa el carbón activado cuando se quiere producir agua potable o depurar aguas residuales: En polvo y en granos. Ambas presentaciones pueden utilizarse en sistemas en los que se desean combinar los fenómenos de adsorción y de biodegradación. Los sistema de carbón activado en el que se





combinan estos dos procesos de eliminación de contaminantes orgánicos son conocidos en inglés con el nombre de *Biological Activated Carbon* (BAC). En español, se propone la utilización del nombre de *Sistemas de Carbón Activado Asistidos Biológicamente* (SCAAB).

Por otra parte, en este trabajo se presentaron las diversas hipótesis que se han emitido para explicar el funcionamiento de los SCAAB, se mostró que los investigadores no han llegado a un consenso común de cuál es o cuales son las vías por las cuales los contaminantes orgánicos son eliminados en dichos sistemas. La hipótesis más acreditada es la que sostiene que algunos contaminantes orgánicos que son adsorbidos en el interior de los poros son degradados por exoenzimas que excretan las bacterias (liberando así sitios de adsorción) y que además hay una desorción provocada por el gradiente de concentración que provocan las bacterias al degradar directamente los compuestos orgánicos que se encuentran en la superficie del carbón activado (con un consecuente liberación adicional de sitios de adsorción). El efecto global de la acción de los microorganismos sobre una mayor capacidad de eliminación de compuestos orgánicos de un carbón activado colonizado biológicamente con respecto a un carbón activado abiótico, es conocido como el fenómeno de *biorregeneración*.

Durante la realización de este trabajo, se pudo constatar que la mayoría de los artículos científicos que abordan los SCAAB ponen de manifiesto efectos benéficos asociados a la presencia de una actividad biológica. Entre los que destaca una vida útil del carbón activado más larga, una eliminación mayor de contaminantes orgánicos y la posibilidad de eliminar compuestos difícilmente biodegradables. Aunque también se advierte de la posibilidad de favorecer el desarrollo de microorganismos patógenos, la liberación de endotoxinas bacterianas y la posible interferencia del fenómeno de adsorción debido al bloqueo de los poros del carbón activado por la biomasa fija en la superficie de dicho material.



Se encontraron y comentaron varios trabajos científicos que muestran las ventajas de combinar los SCAAB con procesos fisicoquímicos avanzados y con procesos biológicos convencionales. Tanto en potabilización como en la depuración de aguas residuales, la combinación de los SCAAB con una oxidación avanzada con ozono ha demostrado ser efectiva para la remoción de una importante variedad de contaminantes. Por otra parte, cuando se adiciona a un sistema de lodos activados carbón activado polvo éste último ofrece la posibilidad de aumentar la eficiencia de remoción de contaminantes orgánicos y ofrece una protección a los microorganismos de los efectos de tóxicos que pudieran estar presentes en el agua a tratar.

Con este estudio se ha podido mostrar que los SCAAB son una tecnología ampliamente utilizada a nivel internacional y que por las ventajas que ofrece tiene un importante potencial de aplicación en México y en otros países.

Las perspectivas que se desprenden de este estudio son la realización de trabajos experimentales de investigación para aplicar los SCAAB para la producción de agua potable a partir de fuentes de suministro contaminadas con compuestos recalcitrantes como plaguicidas o compuestos tóxicos como los hidrocarburos. Además se considera que será interesante estudiar experimentalmente la viabilidad de estos sistemas en la depuración de aguas residuales industriales problemáticas como las de la industria petroquímica o química en general.



## BIBLIOGRAFÍA

1. ADAMS C., COZZENS R. Y KIM B. (1997) *Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenols*. Wat. Res. **31**(10), 2655-2663.
2. AMIRTHARAJAH A., DENNETT. K. y STUDSTIL A. (1993) *Ferric chloride coagulation for removal of dissolved organic matter and trihalomethane precursors*. Wat. SCI. Tech. **27**(11),113-121
3. ANDREWS G.F. y TIEN C. (1981) *Bacterial film growth in adsorbent surfaces*. AIChE J., **27** (3), 396-403.
4. ANDREWS G.F. y TIEN C. (1982) *An analysis of bacterial growth in fluidized-bed adsorption columns*. AIChE Journal, **28** (2), 182-190.
5. BAUDU M., LE CLOIREC P. et MARTIN G. (1989) *Modélisations des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés aromatiques en solution aqueuse*. The Chemical Engineering Journal, **41**, 81-89.
6. BEAN E.H. (1964) *Adsorption sur charbon actif de molécules organiques. Comparaison des paramètres de l'adsorption obtenus à l'aide de différentes modèles*. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, N°d'ordre 5-1993.
7. BENEDEK A. (1980) *Simultaneous biodegradation and activated carbon adsorption- A mechanistic look*. In "Activated Carbon Adsorption from the Aqueous Phase". McGUIRE and I.H. SUFFET editors, Ann Arbor Science Publishers.
8. BENSCHOTEN J. E. y EDZALD J. K. (1990) *Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-II. Coagulation of fulvic acid alum and polyaluminium chloride*. Wat. Res. **24**(12),1527-1537
9. BERNET F. Y CORDONNIER J. (1996) *Refining Petrochemicals and gas processing techniques*. Editions Technip. Paris, Francia.
10. BILLEN G., SERVAIS P., VENTRESQUE C., BOUILLOT P. (1992) *Functioning of biological filters used in drinking water treatment : The CHABROL model*. Aqua, **41** (4), 231-241.



11. BINLE Li.G., Huang W., Lerner D.N., Zhang X., (1997) *Enrichment of degrading microbes and bioremediation of petrochemical contaminants in polluted soil*. Wat. Res., **34**, (15), 3845-3853.
12. BOEHM H.P. (1964) *Advan. Datal.*, (16), 179.
13. BOEHM H.P. (1966) *Functional groups on the surfaces of solids*. *Angewandte Chemie (International Edition)*, **5** (6), 533-539.
14. BORNHARDT, M; Blanchet, D.; Besnainou, B.; Leveau, J.; y Vandecasteele, J. 1997. *Kinetic studies of biodegradation of insoluble compounds by continuous determination of oxygen consumption*. *J. of Applied Microbiology* 882 (310-316)
15. BOURBIGOT M., LHERITIER, R. Y BENEZET-TOULZE M. (1981) *Traitement biologique de l'eau potable. Mésure de l'activité bactérienne dans les matériaux filtrants*. T.S.M.-L'EAU. **76** (12), 639-648.
16. CHARACKILIS J.T. (1978) *Adsorption mechanisms : The chemistry of organic adsorption on activated carbon*. In "Carbon Adsorption Handbook", Edited by CHEREMISINOFF P.N. and ELLEBURSCH F., Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich. Chap. **7**, 250.
17. CHIANG P., CHANGE, E., WU J. (1997) *Comparison of chemical and thermal regeneration of aromatic compounds on exhausted activated carbon*. *Wat. Sci. Tech.***35** (7), 279-285.
18. COMMITTE REPORT, JAWWA (1981) *An assessment of microbial activity on GAC*. JAWWA, **73** (8), 447-454.
19. COSTA Y MARQUEZ P.(1998). *Determination of kinetic constants of activated sludge microorganisms*. *Wat. Sci. Tech.* **17**,259-272.
20. CRANK J. Chudoba J. y Grau P. (1965). *Determination of kinetic constants of activated sludge microorganisms*. *Wat. Sci. Tech.* **17**,259-272.
21. CRAVEIRO de SA et MALINA J; J.F. (1992) *Bioregeneration of granular-activated carbon*. *Wat. Sci. Tech.* **26** (9-11), 2293-2295.
22. DAVIS M. y CORNWELL D. (1991) *Introduction to environmental engineering*. Ed. Mc Graw Hill. Nueva York, EEUUA



23. DE LAAT J. (1988) *Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif en grains : Interactions entre les processus d'adsorption et de biodégradation*. Thèse de Docteur d'Etat, Université de Poitiers, N° d'ordre : 485.
24. DE LAAT J., DORE M., MALLEVIALLE J. (1991) *Influence d'une préozonation sur l'adsorbabilité et la biodégradabilité des substances humiques d'origine aquatique et sur les performances des filtres de charbon actif en grains*. *Water Res.*, **25**(2), 151-164.
25. DEGREMONT México (1999). *Aplicación de diferentes tratamientos para la remoción de contaminantes del medio empleando sistemas de carbon activado*. Tomo I, Degremont.
26. DEWALLE F.B., CHIAN E.S.K. (1977) *Biological regeneration of powdered activated carbon added to activated sludge units*. *Water Res.*, **11**, 439-446.
27. DEWATERS J.E., DIGIANO F.A. (1990) *The influence of ozonated natural organic matter on biodegradation of a micropollutant in a GAC bed*. *JAWWA*, **82** (8), 69.
28. DUBININ M. M. (1966) *Porous structure and adsorption properties on active carbon*. Dans "Chemistry and Physics Carbon". Walter P.L. Jr. Ed., New York.
29. DURÁN A., MARTÍN G., BOUZAZA A. (1996) *Comparaison de techniques d'observation au microscope électronique à balayage d'échantillons de carbon actif présentant une activité biologique*. Journées Information Eaux 1996, Poitiers, Francia. Présentation oral. **1**, 8-1 a 8-10.
30. DURÁN MORENO, A. (1997) *Contribution à l'étude de l'adsorption et de la biodegradation de composés organiques sur charbon actif: Cas du phenol et de dérivés phénoliques*. Tesis de doctorado, Universidad de Rennes 1, Francia, No. de orden: 1807.
31. DUVAL H. (1997) *Adsorption de composés organiques halogénés sur charbon actif en grains*. Tesis de doctorado, Universidad de Rennes 1, No. 1558



32. FREEMAN C., LOCK M.A. (1995) *Isotope dilution analysis and rate of  $^{32}P$  incorporation into phospholipid as a measure of microbial growth rates in biofilms*. Water Res., **29** (3), 789 -792.
33. FREEMAN, H.M. (1988) *Standard Handbook of Hazardous Wastes Treatment and Disposal*. McGraw-Hill Book Company. San Diego, EUUA.
34. GAID K. (1981) *Modes d'élimination de composés sur filtres*. Thèse Docteur d'Etat, Université de Rennes 1, B,344,200.
35. GAID K., CAVELIER C., MARTIN G. (1982) *Mécanismes de l'épuration biologique sur charbon actif*. Water Res., **16** (1), 7-17.
36. GAMBLE D. S. Y SCHNITZER M. (1974) The chemistry of fulvic acid and its reaction with metal ions trace metals and metal-organic interactions. Singer P. (Ed.) Ann Arbor Science, pp. 225-302. Ann Arbor M I, EEUUA.
37. GARCIA O., SANTOS G.; (1994) *Estudio de factibilidad para el reúso de las aguas residuales y pluviales del Valle de México para satisfacer la demanda de agua potable a mediano plazo, a través de la recarga de acuíferos*. Informe elaborado para la DGCOH. Instituto de Ingeniería, UNAM. México D.F. México
38. GICQUEL L. (1996) *Elimination par adsorption sur charbon actif de l'atrazine contenue dans les eaux à potabiliser : Etude de la compétition avec les matières organiques et minérales dissoutes et modélisation*. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, N° d'ordre : 1649.
39. GLAZE H. (1990) Water Quality and Treatment. *Am. Wat. Works Assoc.* Ed McGraw Hill. Nueva York, EEUUA.
40. GREGOR J. E., NOKES C. J. Y FENTON E. (1997) *Optimizing natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminum coagulation*. *Wat. Res.* 31(12):2949-2958
41. GROSSO G. (1997) *El carbón activado granular en el tratamiento de aguas*. Limusa, México
42. GRULIC H. (1973). *Preoxidation of chlorophenolic wastewater for their subsequent biological treatment*. *Wat. Sci. Tech.* **29** (9), 313-320.



43. HARFST, W.F (1994). Back to basics- pretreatment requirements for reverse osmosis systems. *Ultrapure Water*, **11**(8), 42-44.
44. [htt:// www.virtual-scientific](http://www.virtual-scientific)
45. [htt://www.activated-carbon.com/3-3.html](http://www.activated-carbon.com/3-3.html).
46. HUANG (1978) *Chemical Interactions between inorganics and activated carbon*. In "Carbon Adsorption Handbook", Edited by CHEREMISINOFF P.N. and ELLEBURSCH F., Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich., Chap. 8., 281.
47. HUANG C., DONG C. Y TANG Z. (2000) Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Mgmt.* **13**:361-377.
48. HUTCHINSON D.H., ROBINSON C.V. (1990a) *A Microbial regeneration process for granular activated carbon-I . Process modeling*. *Water Res.*, **24** (10), 1209-1215.
49. HUTCHINSON D.H., ROBINSON C.V. (1990b) *A Microbial regeneration process for granular activated carbon-II. Regeneration Studies* *Water Res.*, **24** (10), 1217-1223.
50. ISSAC Y. (1994). *Development of Membrane technology in water Works*, J. Jap.Soc. On Water Environ., Vol.18 No.2, pp. 85-89.
51. JAHANGIR M. A.Q. (1994) *Bioregeneration of granular activated carbon*. Ph. D. Thesis the university of Birmingham U.K.
52. JELLY M. (1977) *Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération*. *Informations Chimie* 166, Mai, 157-167.
53. JOHN R.J., BREURE A.M., VAN ANDEL J.G. (1988) *Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC)*. *Water Res.*, **30** (4), 883-892.
54. JONGE R.J., BREURE A.M., VAN ANDEL J.G. (1997) *Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC)*. *Water Res.*, **30** (4), 883-892.
55. KARNOVSKI M.J. (1966) *A formaldehyde-glutaraldehyde fixative of high osmolarity for use in electron microscopy*. *J. Cell. Biol.*, **27**, 137A.



56. KIF A., BALBA M.T., AL-AWADHI, N., EL-NAWAWY A.S. (1998) *White rot fungi and their role in remediating oil contaminated soil*. Environ. Int. Vol.24, No.1, págs.181-187.
57. KIM H., NISHIJIMA W., SOTO E., OKADA M. (1996) *Pilot plant study on ozonation and biological activated carbon process for drinking water treatment*. Wat. Sci. Tech., **35** (8) 21-28.
58. KIM H., PIRBAZARI M. (1989) *Bioactive adsorber model for industrial wastewater*. J. Environ. Engrg., **115** (6), 1235-1256.
59. KIM W. H., NISHIJIMA W. Y OKADA M. (1997) Competitive removal of dissolved organic carbon by adsorption and biodegradation on biological activated carbon. *Wat. Res.* 35(7):147-153
60. KORSHIN L., N., H., DORE, M. (1996) Sous-produits de réaction formés lors de la filtration sur charbon actif de composés phénoliques en présence d'ions chlorite. *Rev. Sci. de l'Eau* **8**, 163-181.
61. LANGLAIS B., RECKHOW D. A. Y BRINK D. R. (1991) *Ozone in water treatment*. Ed. Lewis Pub. Chelsea, Michigan. EEUUA
62. LAZAROVA V., MANEM J. (1995) *Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment*. *Water Res.*, **29** (10), 2227-2245.
63. LAZAROVA V., PIERZO V., FONTVIELLE D. et MANEM J. (1992) *Estimation de l'activité des biofilms par la mesure des protéines totales : Une nouvelle approche méthodologique*. Tome 1, Journées Information Eau 94, Poitiers 28-30 Septembre 1994.
64. LE BOT M. (1996) *Adsorption de C.O.V. sur tissu de charbon actif couplée à la désorption in situ par effect Joule. Modélisations et applications industrielles*. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, N° d'ordre : 1468.
65. LE CLOIREC P. (1983) *Elimination de polluants organiques de l'eau au moyen de filtres biologiques à charbon actif*. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, B,156,108.
66. LE CLOIREC P., GAID K., MARTIN G., SIBONY J. (1982) *Rôle de la porosité du charbon actif lors du lavage des filtres biologiques*. Environ. Technol. Letters, **3**, 257-262.





67. LE CLOIREC P., GUERNION C., BENBARKA B., MARTIN G. (1986) *Modélisation et prévision de l'adsorption sur charbon actif. Cas de l'adsorption superficielle de solutés aromatiques en réacteurs discontinus*. Rev. Sci. de l'Eau, **5** (3), 259-272.
68. LEE A.Y.L., DIGIANO F.A. (1981) *Availability of sorbed substrate for microbial degradation on granular activated carbon*. JWPCF **55** (4), 392-399.
69. LOCK J. (1997). *The role of adsorption in biologically extended activated carbon columns*. J. WPCF. 52:2:389-397.
70. MALLEVIALLE (1993) *The interaction of slow adsorption kinetics and bioactivity in full scale activated carbon filters : the development of a new predictive model*. Prix Chemviron Award.
71. MAQSOOD R., BENEDEK A., (1977) *The effect of low temperature on organic removal and denitrification in activated carbon columns*. JWPCF, **49** (10), 2107.
72. MARTIN G., LE ROUX A.Y., SCHULHOF P. (1982) *A mathematical model of biological purification in aerated activated carbon biofilters*. Water Sci. Tech., **14**, 599-618.
73. MATHEWS A., WEBER W.J. (1977) *Mathematical modeling of multicomponent adsorption kinetics*. 68th annual meeting, American Institute of Chemical Engineers, nov., Los Angeles.
74. McKAY G. (1991) *Intraparticule diffusion and surface mass transfer processes during colour removal from effluent by carbon adsorption*. Coulourage, **12**, 11-15.
75. METCALF Y EDDY (1996) *Ingeniería de las aguas residuales*. Ed. McGraw Hill. México D.F. México.
76. MONTEIRO De A.L. (1994) *Elimination du carbone organique dissous biodégradable par filtration biologique. Modélisation et optimisation*. Tesis de doctorado, Université de Rennes 1, No. d'ordre : 1222.
77. MORSEN A Y REHM H. J. (1990). *Degradation of phenol by a defined mixed culture inmobiulized by adsorption on activated carbon and sintesed glass*. Appl. Microbiol.. Biotechnol. **33** pag. 206-212.



78. NAJM I.N., SNOEYINK V.L., RICHARD Y. (1993). *Removal of 2,4,6-trichlorophenol and natural organic matter from water supplies using PAC in floc-blanket reactors*. Water Res., **24** (4), 551-560.
79. NISHIJIMA W., OKADA M. (1997). *Particle separation as a pretreatment of an advanced drinking water treatment process by ozonation and biological activated carbon*. Wat. Sci. Tech. vol.37, No.10, págs 117-124.
80. NOLL K. E., GOUNARIS V., HOU W. S. (1992). *Adsorption technology for air and water pollution control*. Lewis publishers. Inc. U.S.A.
81. ORSHANSKY F., NARKIS N., (1997) *Characteristics of organics removal by PACT simultaneous Adsorption and Biodegradation*. Wat. Res., Vol. **31**, No.3, págs. 391-398.
82. PARK Y.K, LEE C.H., JANG N.Y., (1997) *Purification of polluted river water by ultrafiltration-ozonization- biological activated carbon*. Wat. Sci. Tech., Vol.35, No.7, págs. 179-186.
83. PERROTI A.E., RODMAN C.A. (1974) *Factors involved with biological regeneration of activated carbon*. Water-1974., Am. Inst. Chem. Engrs. Symp. Ser. **144**, 316-325.
84. PRIOR M.J., NOZAIC D., FREESE S.D., RAJAGOPAL R. (1999) *The use of granular activated carbon for the treatment of impounded surface water*. Wat. sci. tech., **39** (10-11), págs. 197-200.
85. PURI B.R. (1980) *Carbon adsorption of pure compounds and mixtures from solutions phase*. In "Activated Carbon Adsorption from the Aqueous Phase". Ed. by SUFFET I.H. and McGUIRE M.J., Ann Arbor, Michigan 1980, Vol. **1**.
86. RAMALHO S. (1996) *Tratamiento de aguas residuales*. Ed. Reverté. Barcelona, España.
87. RAMÍREZ R. M., CARDONA GALLO S., DURÁN-MORENO A., BUITRÓN-MÉNDEZ G., BERNAL-MARTÍNEZ A. (2000) *Optimización del proceso de activación del coque de petróleo con ácido fosfórico para la remoción de metales pesados*. XII congreso nacional de la federación mexicana de ingeniería sanitaria y ciencias ambientales (FEMISCA), Ciencia y conciencia-compromiso nacional con el medio ambiente. Tomo II, 1333-1342.



88. RAMIREZ ZAMORA, R.M. (1996), *Contribution à l'étude de l'oxydation et de l'adsorption sur charbon actif de quelques phénylurées et de leurs métabolites*. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, N° d'ordre : 1686.
89. REBHUN M. y LURIE M. (1993), Control of organic matter by coagulation and floc separation. *Wat. Sci. Tech.* **27**(1),1-18.
90. REYNOLDS y RICHARDS (1996), *Unit operations and processes in environmental engineering*. Ed. PWS Pub. Co. Nueva York, EEUUA
91. REYNOLDS Y RICHARDS (1996), *Unit operations and processes in environmental engineering*. Ed. PWS Pub. Co. Nueva York, EEUUA.
92. RICE R. Y RODMAN, C. (1982), *Biological Activated Carbon*. Ann. Arbor Science, Ann Arbor, Mich. EEUUA.
93. RICE R.G. (1980) *Biological activated carbon - Enhanced aerobic biological activity in GAC system*. Ann Arbor Sci. Publish.
94. RICE R.G., MILLER G.W., ROBSON C.M., KUHN W. (1977) *Biological activated carbon*. Paper presented at the 6th International Association Water Pollution Research Congress, Jerusalem, Israel, June.
95. RICE R.G., ROBSON C.M. (1982) *Biological activated carbon : enhanced aerobic biological activity in GAC systems*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.
96. RITTMANN B.E., McCARTY P.L, ROBERTS P.V. (1980) *Trace organics biodegradation in aquifer recharge*. *Ground Water*, **18** (3), 236.
97. RODMAN C.A., SHUNNEY E.L., PERROTI A.E. (1970) *Biological regeneration of activated carbon*. In "Carbon Adsorption Handbook", Edited by CHEREMISINOFF P.N. and ELLEBURSCH F., Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.
98. ROOLOR D., WANG G-T. et ADRIAN D.D. (1982) *A simplified solution technique for carbon adsorption model*. *Water Res.*, **27** (6), 1033-1040.
99. RUTHVEN D.M. (1984) *Principles of adsorption and adsorption process*. John Wiley and Sons, New York.



100. SASARASA J., ROCHE M. P., ORMAD M., GIMENO E., PUIG A. Y OVELLEIRO J. L. (1998). Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. *Wat. Res.* **32**(9):2721-2727.
101. SCARAMILLE R. Y DIGIANO F. (1973). *Contamination of Limpets (Patella vulgata) Following the Sea Empress*. Marine Pollution Bulletin. **38** (2)119-125.
102. SEO, G. (1997). *Sorption characteristics of biological powdered activated carbon in BPAC-MF (biological powdered activated carbon-microfiltration) system for refractory organic removal*. Wat. Sci. Techn. 35:7 163-170.
103. SERVAIS P., BILLEN G., BECKER E. (1986) *Action des populations bactériennes vis-à-vis de l'élimination des matières organiques dans les filtres biologiques*. Rapport final, Université libre de Bruxelles, SEDIF (Syndicat des Eaux d'Ile de France).
104. SERVAIS P., BILLEN G., BOUILLOT P. (1991) *Activité biologique dans un filtre à charbon actif en grains*. Rev. Sci. de l'Eau, **4**, 483-496.
105. SISON, N.F., HANAKI, K., MATSUO, T. (1996) *Denitrification with external carbon source utilizing adsorption and desorption capability of activated carbon*. Wat. Res. **30**:217-227.
106. SOMIYA I., YAMADA H., NOZAWA E., MOHRI M. (1986) *Biodegradability and GAC adsorbability of micropollutants by preozonation*. Ozone Science & Engineering, **8** (1), 11-26.
107. SOTHEIRMER H., HEILKER E., JEKEL M.R., NOLTE H., VOLLMER F.H. (1978) *The Mülheim Process*. JAWWA, **70** (7), 393-396.
108. SPEITEL G. E. JR., TURAKHIA M. Y ZHU X.J. (1989) *Biodegradation of trace concentrations of substituted phenols in granular activated carbon columns*. Environ. Sci. Technol. 23(1):68-74.
109. SPEITEL G.E. Jr., DIGIANO F. (1987) *The bioregeneration of GAC used to treat micropollutants*. JAWWA, **79** (1), 64-73.
110. SPEITEL G.E. Jr., ZHU X.J. (1990) *Sensitivity analyses of biodegradation/adsorption models*. J. Environ. Engrg., **116**, 32-48.



111. STENZEL R. J. Y DUFF S. J. B. (1993) *Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent-I. Removal of carbon, color and turbidity*. *Wat. Res.* **30**(4):781-792.
112. STEWART M., WOLFE R., Y MEANS E. (1990) *Assessment of the bacteriological activity associated with granular activated carbon treatment of drinking water*. *Appl. Environ. Microbiol.* **12**:3822-3829.
113. SYMONS J.M. (1984) *A history of the attempted federal regulation requiring GAC adsorption for water treatment*. *JAWWA*, **76** (8), 34-43.
114. TAKEUCHI Y., SUZUKI Y., MOCHIDZUKI K., YAGISHITA Y., FUKUTA T., AMAKUSA H., ABE H. (1998). *Biological activated carbon treatment of wastewater containing organics and heavy metal ions*. In *fundamentals of Adsorption*, ed. M.D. LeVan, Kluwer academic publishers. págs.937-944.
115. THURMAN E. M. (1995) *Organic geochemistry of natural waters*. Nijhoff/Junk , Dordrecht, Holanda
116. TIEN C. (1994) *Adsorption calculation and modelling*. Butterworth-Heinemann Ed., U.S.A.
117. U.S. Environmental Protection Agency (1991) *Code of federal regulations. Title 40 : protection of the environment. Part 423. Appendix a*. Environmental protection agency, U.S. Gov. Print. Office, Washington, D.C.
118. VAN DER HOEK, (1999). *Reverse Osmosis: Finding the balance between fouling and scaling*. *Proceedings of the 21<sup>st</sup> international Water Supply congress and Exhibition*, 20-26 , Madrid Spain, pp. SS1.11-ss1.16.
119. VAN DER HOEK, (1999b). *Reverse Osmosis: Finding the balance between fouling and scaling*. *Proceedings of the 21<sup>st</sup> international Water Supply congress and Exhibition*, 20-26 , Madrid Spain, pp. SS1.11-ss1.16.
120. VOICE, T.; PAK, D. ZHAO, .; SHI, J.; Y HICKEY, R. 1992. *Biological activated carbon in fluidized bed reactors for the treatment of groundwater contaminated with volatile aromatic hydrocarbons*. **26**:10(1389-1401)
121. WALKER y WEATHERLEY (1997), *Asimplified predictive model for biologically activated carbon fixed beds*, *Process Biochemistry* Vol. **32** pag. 327-335.



122. WANG S.C., TIEN C. (1984) *Bilayer film model for the interaction between adsorption and bacterial activity in granular activated carbon columns-Part I : formulation of equations and their numerical solutions*. *AICHE J.*, **30** (5), 786-794.
123. WANNER S, SADOKA S, (1994). *Chromatographic evaluation of organic behavior in biological activated carbon bed*. *Journ. of chemical eng. Japan* **22**, 317-325.
124. WARHURST A.M. (1997a); *Adsorption of the Cyanobacterial Hepatotoxin microcystin-LR by a low-cost activated carbon from the seed husk of the pan-tropical tree, Moringa Oleifera*. *The Science of the Total Environment*, **207**, pp 207-211.
125. WARHURST M. (1997b), *Characterisation and Applications of Activated Carbon Produced from Moringa Oleifera Seed Husks by Single- Step Steam Pyrolysis*. *Wat. Res. Vol.* **31** N°4. pp 759-766.
126. WEBBER W. YING W. (1977). *Integrated biological and physicochemical treatment for reclamation of wastewater*. In proceeding of the international association of water pollution research.
127. WEBBER W.J. Jr. (1984) *Environmental engineering proceedings of the 1984 speciality conference*. PIRBAZARI M. and DEVINNU J.S. Eds., American Society of Civil Engineers, N. Y.
128. WEBER W. (1979) *Control de la calidad del agua de procesos fisicoquímicos*. Ed. Reverté. Barcelona, España.
129. WEBER W. y SMITH E. (1987). *Simulation and design models for asorption process*. *Environ. Sci. Technol.* 21:**11**:1040-1050.
130. WEBER W.J. Jr, MORRIS J.C. (1965). *Competitive interactions in adsorption from dilute aqueous bi-solute solution*. *J. Appl. Chem.*, **14**, 565.
131. WEBER W.J. Jr., MORRIS J.C. (1963) *J. Sanit. Eng. Div.*, (**89**), 31-59.
132. WEBER, W. 1988. *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley-Intescience, Nueva York, EEUUA.



133. WIEBNER A., REMMLER M., KUSCHK P., STOTTMEISTER U., (1998). *The Treatment of a Deposited Lignite pyrolysis wastewater by adsorption using activated carbon and activated coke. Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, Vol. **139**, págs. 91-97.
134. WINKLER (1998) *Tratamiento biológico de aguas de desecho*. Ed. Limusa. México, D.F. México
135. WOO HANG, J., SAKODA A., SUZUKI M. (1997) *Chromatographic evaluation of organic behavior in biological activated carbon bed*. Jour. of chemical engineering Japan, Vol. **22**, págs.317-325.
136. WOO W., OKADA M., (1997) *Competitive removal of dissolved organic carbon by adsorption and biodegradation on biological activated carbon*, Wat. Sci. Tech., Vol. **35**, No.7, págs.147-153.
137. [WWW.Virtualscientific.com/Catalog/product/activated\\_carbon/activecarbon.htm#Properties of Activated Carbon](http://WWW.Virtualscientific.com/Catalog/product/activated_carbon/activecarbon.htm#Properties of Activated Carbon).
138. [www.virtualScientific.com/Catalog/products/activated\\_carbon/activecarbon.htm#Properties of Activated Carbon](http://www.virtualScientific.com/Catalog/products/activated_carbon/activecarbon.htm#Properties of Activated Carbon)
139. XIAOJIAN Z., ZHANSHENG W., XIASHENG G. (1991) *Simple combination of biodegradation and carbon adsorption-The mechanisme of the biological activated carbon process*. Water Res., **25** (2), 165-172.
140. YING W., WEBER W.J. (1979) *Bio-physicochemical adsorption model systems for wastewater treatment*. JWPCF, **55** (11), 2661-2677.
141. ZARROUKI M. (1990) *Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif*. Thèse de Doctorat, N° d'ordre 49 CD. Institut National Polytechnique de Grenoble, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Sainte Etienne.
142. ZHOU M.L. (1992) *Modélisation de l'adsorption sur charbon actif*. Tesis de doctorado, Universidad de Rennes 1, N° de orden 724.