

01177
1



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

**EVALUACIÓN DE LA FACTIBILIDAD DE LOS PROCESOS
DE ADSORCIÓN Y BIOADSORCIÓN CON COQUE
ACTIVADO PARA LA DEPURACIÓN DE EFLUENTES DE
AGUAS RESIDUALES PRETRATADAS POR MÉTODOS
FISICOQUÍMICOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA (AMBIENTAL)

P R E S E N T A:

Ing. Civil MARIO AGUIRRE TELLO

Tutor principal: DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

**UNAM
POSGRADO**

MÉXICO, D.F.

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

	PÁGINA
ÍNDICE DE TABLAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS Y FOTOGRAFÍAS	viii
GLOSARIO DE TÉRMINOS	x
RESUMEN	xiv
ABSTRACT	xv
I. INTRODUCCIÓN	xvi
II. OBJETIVO	xviii
III. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	xviii
IV. HIPÓTESIS	xviii
CAPÍTULO 1	
MARCO TEÓRICO	
1.1 El agua en la Ciudad de México	1
1.1.1 Recursos hidráulicos de la Ciudad de México	1
1.1.2 Crecimiento y demanda	2
1.1.3 Consecuencias de la sobreexplotación de los recursos hidráulicos	3
1.1.4 Alternativas para paliar la problemática del agua en la Ciudad de México	4
1.1.4.1 Control de pérdidas en la red	4
1.1.4.2 Fuentes alternas de abastecimiento	4
1.1.4.3 Reúso del agua residual tratada	5
1.1.4.4 Inyección de los mantos acuíferos con agua residual tratada	7
1.2 Legislación para el reúso de agua residual tratada	9
1.3 Panorama general de las tecnologías de tratamiento aplicadas a aguas residuales con fines de reúso	11
1.3.1 Procesos biológicos	12
1.3.2 Procesos fisico-químicos	13
1.3.2.1 Tratamientos primario avanzado (TPA) y químico primario	14
1.3.2.2 Tratamientos terciarios fisico-químicos	15

1.4	Casos de estudio	17
1.4.1	Planta de tratamiento de aguas residuales en Niagara Falls, Nueva York	18
1.4.2	Planta de tratamiento de aguas residuales en el Edo. de México	19
1.4.3	Planta de tratamiento de agua residual en South Lake Tahoe, California	21
1.4.4	Planta de tratamiento de agua residual en Tampa, Florida	22
1.5	Generalidades de los procesos de adsorción y bioadsorción	24
1.5.1	Definición	24
1.5.2	Mecanismo	24
1.5.3	Parámetros de influencia	25
1.5.3.1	Características fisicoquímicas del adsorbente	25
1.5.3.2	Características del material adsorbible	27
1.5.3.3	Características de la fase	28
1.5.4	Modelos de equilibrio en reactor discontinuo	28
1.5.5.1	Cinéticas	28
1.5.5.2	Isotermas	29
1.5.5	Modelación de los procesos en un reactor continuo	31
1.5.5.1	Pruebas rápidas para el escalamiento de columnas de adsorción en minicolumnas (PRECAM)	32
1.5.6	Caracterización y dosificación de la biomasa presente sobre materiales adsorbentes	37
1.5.7	Carbón activado como principal agente adsorbente	39
1.5.7.1	Introducción	39
1.5.7.2	Activación	40
1.5.7.3	Métodos de caracterización	41
1.5.7.4	Aplicaciones	42
1.5.7.5	Regeneración	45

CAPÍTULO 2

ESTUDIO EXPERIMENTAL

2.1	Metodología de la fabricación y caracterización del coque activado	47
2.1.1	Materiales y reactivos	47
	(a) Adsorbentes	47
	(b) Acondicionamiento de los adsorbentes	47
	(c) Reactivos para la activación y caracterización del coque	48
2.1.2	Sistemas experimentales	48
	(a) Procesos de activación del coque	48
2.1.3	Técnica experimental para la activación de coque	49
2.1.4	Técnica analítica para la caracterización de adsorbentes	50
2.2	Metodología de las pruebas de adsorción y bioadsorción en reactores discontinuos	51
2.2.1	Materiales y reactivos	52
	(a) Adsorbentes	52
	(b) Aguas residuales	52

(c) Reactivos utilizados en el pretratamiento fisicoquímico del agua residual cruda	52
(d) Microorganismos	54
2.2.2 Sistemas experimentales	54
(a) Coagulación-floculación y método de Fenton	54
(b) Fijación de microorganismos	54
(c) Adsorción y bioadsorción	55
2.2.3 Técnicas experimentales	55
(a) Pretratamiento fisicoquímico del agua residual	55
(b) Pruebas de adsorción y bioadsorción	55
2.2.4 Técnicas analíticas	56
(a) Caracterización de las aguas residuales	56
(b) Presencia de Microorganismos	56
2.3 Metodología de las pruebas de adsorción y bioadsorción en reactores continuos	57
2.3.1 Materiales y reactivos	57
(a) Adsorbentes	57
(b) Aguas residuales	58
(c) Reactivos	58
(d) Microorganismos	58
2.3.2 Sistemas experimentales	58
(a) Coagulación-floculación	58
(b) Minicolumnas de adsorción	59
2.3.3 Técnicas experimentales	61
(a) Pretratamiento fisicoquímico del agua residual	61
(b) Pruebas en minicolumnas de adsorción	61
2.3.4 Técnicas analíticas	61
(a) Caracterización de aguas	61
(b) Presencia de Microorganismos	62

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización fisicoquímica de adsorbentes	63
3.2 Pruebas de adsorción y bioadsorción en reactores discontinuos	65
3.2.1 Pruebas de adsorción	65
3.2.2 Pruebas de bioadsorción	67
3.2.3 Pruebas de adsorción vs bioadsorción	69
3.3 Resultados de los reactores continuos (minicolumnas de adsorción)	74
3.4 Escalamiento de una columna de adsorción por el método de PRECAM	81
3.4.1 Consideraciones y bases de diseño	82
3.4.2 Parámetros de operación	82
(1) Tipo y tamaño de carbón activado granular, CAG	82
(2) Tipo de alimentación a la columna	82

	(3) Tiempo de contacto de lecho vacío, TCLV y velocidad superficial del agua	84
3.4.3	Parámetros de diseño	84
	(1) Diámetro de la columna de adsorción (d)	84
	(2) Altura de lecho de CAG (h)	84
	(3) Revisión de la altura y el diámetro	85
	(4) Altura del tanque de adsorción	85
	(5) Concentración límite de detergentes en el efluente	86
	(6) Tiempo para sobrepasar la concentración límite	86
	(7) Tiempo de saturación le lecho	87
	(8) Masa de carbón	89
	(9) Frecuencia de retrolavado	89
3.5	Estimación del costo del proceso	92
3.5.1	Consideraciones técnicas de anteproyecto	92
3.5.2	Presupuesto de inversión inicial para el escenario número 1	93
3.5.3	Presupuesto de costos de operación y mantenimiento para el escenario número 1	95
3.5.4	Presupuesto de inversión inicial para el escenario número 2	98
3.5.5	Presupuesto de costos de operación y mantenimiento para el escenario número 2	98

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	103
---------------------------------------	-----

REFERENCIAS	106
--------------------	-----

ANEXOS	115
---------------	-----

ANEXO A	Normatividad aplicable: Límites máximos permisibles para contaminantes básicos y para metales pesados y cianuros (NOM-001-ECOL/96).	115
----------------	--	-----

ANEXO B	Métodos analíticos de caracterización del coque Índice de yodo (Norma ASTM D-4607, 1992). Índice de azul de metileno (Norma CEFIC). Área específica (D3037-86 ASTM, 1992).	117 120 124
----------------	---	-------------------

ANEXO C	Experimentos en minicolumnas Dimensionamiento de las minicolumnas utilizadas en las pruebas de adsorción en reactores continuos (pruebas rápidas para escalamiento de columnas de adsorción, PRECAM).	126
----------------	--	-----

ANEXO D	Isotermas de adsorción. Isotermas de adsorción del LQ-1000 y del coque para remover DQO en aguas residuales clarificadas.	133
----------------	--	-----

ANEXO E	Evolución de la absorbancia, los detergentes y el oxígeno disuelto de las minicolumnas 2 y 4 de las pruebas de adsorción.	141
----------------	---	-----

ANEXO F	Diseño de una columna de adsorción con LQ-1000 por el método de lechos en movimiento a contra-flujo.	143
ANEXO G	Estabilización y disposición de residuos generados en esta investigación	149

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	PÁGINA
1.1 Descargas municipales (SEMARNAP, 1996. Diario Oficial de la Federación)	10
1.2 Descargas no municipales (SEMARNAP, 1996. Diario Oficial de la Federación)	10
1.3 Características de la calidad del agua proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales de "Lechería"	20
1.4 Calidad del agua en diversas etapas del tratamiento en South Lake Tahoe (Nalco, 1989)	22
1.5 Promedio anual de la calidad del agua de tratamiento en Tampa, Florida (Asano 1998)	23
1.6 Propiedades de carbones activados fabricados a partir de diferentes materiales (Scott, 1993)	40
1.7 Aplicaciones del carbón activado (ACS, 2001)	44
2.1 Especificaciones finales de operación y diseño de las minicolumnas	60
3.1 Área superficial, índices de yodo y de metileno para diferentes materiales adsorbentes	63
3.2 Caracterización fisicoquímica del agua residual clarificada con el $Al_2(SO_4)_3$ y con el método Fenton	65
3.3 Constantes de los modelos de adsorción de Langmuir I, de Langmuir II y de Freundlich para la remoción de DQO de efluentes pretratados por coagulación-floculación y método de Fenton	72
3.4 Consideraciones y bases de diseño del escalamiento de las columnas de adsorción por el método PRECAM para dos tipos de adsorbentes usados	83
3.5 Especificaciones finales de operación y diseño del LQ-1000 y CAPA comparadas con las de un equipo comercial marca Mas Pure	90
3.6 Inversión inicial (Escenario No. 1)	94
3.7 Costos de operación y mantenimiento (Escenario No. 1)	95
3.8 Costos de la materia prima con transporte (Escenario No. 1)	96
3.9 Costos del confinamiento (Escenario No. 1)	96
3.10 Costos de la energía eléctrica (Escenario No. 1)	97
3.11 Costos del agua de retrolavado (Escenario No. 1)	98

3.12 Costos de regeneración (Escenario No. 2)	99
3.13 Costos de transporte (Escenario No. 2)	99
3.14 Costos de la materia prima (Escenario No. 2)	100
3.15 Resumen de la inversión y de los costos anuales de los dos adsorbentes para los dos escenarios posibles.	101
A.1 Límites máximos permisibles para contaminantes básicos	115
A.2 Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros	116
C.1 Tamaño de partícula usado y simulado en la prueba PRECAM (AWWA, 1989)	127
C.2 Tiempo de contacto de lecho vacío (TCLV) de las minicolumnas (AWWA, 1989)	128
C.3 Especificaciones finales de operación y diseño de las minicolumnas	132
F.1 Datos de la prueba experimental PRECAM de la minicolumna 1	145

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
1.1 Configuraciones básicas del tratamiento primario avanzado (Shao <i>et al.</i> , 1991)	15
2.1 Metodología general del estudio experimental	46
2.2 Técnica experimental para la fabricación del coque activado	50
2.3 Metodología para las pruebas de adsorción y bioadsorción en un reactor discontinuo	51
2.4 Croquis de localización de los 2 puntos de muestreo del agua residual usada en la experimentación	53
2.5 Equipo de fijación de microorganismos (Durán-Moreno, 1997)	54
2.6 Equipo esquematizado de agitación magnética de 16 plazas	55
2.7 Metodología para las pruebas en minicolumnas	57
3.1 Relación $DQO_{Final} / DQO_{Inicial}$ en función de la dosis aplicada de adsorbente, sin bacterias, para tratar los efluentes de coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y Fenton	66
3.2 Contenido de detergentes y absorbancia residuales en función de la dosis aplicada de LQ-1000	66
3.3 Relación $DQO_{Final} / DQO_{Inicial}$ en función de la dosis de adsorbente aplicada, con bacterias, para tratar los efluentes de coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y de Fenton	67
3.4 Contenido de detergentes y absorbancia residuales en función de la dosis aplicada de LQ-1000 y coque activado, ambos con bacterias	68
3.5 Relación $DQO_{Final} / DQO_{Inicial}$ en función de la dosis aplicada de adsorbente para dos tipos de pretratamiento (coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y Fenton) y dos tipos de carbón (LQ-1000 y coque activado) con y sin bacterias	69
3.6 Isotermas de adsorción del coque activado y del LQ-1000 utilizando el modelo de Freundlich para comparar la adsorción con respecto a la bioadsorción	70
3.7 Eficiencia de remoción de detergentes y absorbancia cuando existe o no la presencia de bacterias en la superficie del LQ-1000	71
3.8 Evolución de absorbancia y contenido de detergentes (final / inicial) de la minicolumna 1, de la prueba de adsorción en reactor continuo con LQ-1000, para el agua residual pretratada por coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$	75

3.9	Evolución de absorbancia y contenido de detergentes (final / inicial) de la minicolumna 3, de la prueba de adsorción en reactor continuo con coque activado, para el agua residual pretratada por coagulación-floculación	76
3.10	Oxígeno disuelto del influente y del efluente, de la minicolumna 1 de adsorción, en función del volumen de agua tratado por gramo de LQ-1000	77
3.11	Medición de oxígeno disuelto del influente y del efluente, de la minicolumna 3 de adsorción, en función del volumen de agua tratado por gramo de coque activado	78
3.12	Gráfica de la ecuación linearizada de Clark de la prueba RSSCT de la minicolumna 1	87
F.1	Gráfica del método de aproximación cinética de la minicolumna 1	146

ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS

FOTOGRAFÍA	PÁGINA
2.1 Fotografía del horno de producción del coque activado	49
2.2 Sistema experimental de las pruebas rápidas en minicolumnas	59
3.1 Superficie de los granos activados con H_3PO_4 de coque de petróleo	64
3.2 (a-h) Detalles de la superficie del carbón activado, LQ1000 y coque activado con H_3PO_4 , puestos en contacto con agua residual clarificada con $Al_2(SO_4)_3$ en minicolumna empacada (columna 1 a 4)	79

GLOSARIO DE TÉRMINOS

°C	Grados centígrados
A	Sección transversal de la pequeña columna (cm ²)
A	Absorbancia
Å	Angstrom
ABSORB	Absorbancia
Al ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato de aluminio
ALUM	Aluminio
ASTM	Asociación Americana de Análisis de Materiales (por American Standard Test Method)
<i>b</i>	Constante que relaciona las velocidades de adsorción y desorción
C	Contaminante de remoción
C. A.	Carbón activado
C _a	Concentración de ruptura (mg/L)
CA	Corriente alterna
Ca ²⁺	Calcio
CAAB	Carbón activado asistido biológicamente
CaCO ₃	Carbonato de calcio (mg/L)
CAG	Carbón activado granular
CAP	Carbón activado en polvo
CAPA	Coque de petróleo activado
CAPT	Carbón activado en polvo en el interior de un sistema de lodos activados
CB	Con bacterias
CE	Comunidad Europea
C _e	Concentración al equilibrio del adsorbato en la solución (mg/L)
CEFIC	Consejo Europeo de Industrias Químicas (por European Chemical Industry Council, Conseil Européen de l'industrie Chimique)
C _i	Concentración inicial de la solución de azul de metileno (g/mL)
Cl ₂	Cloro gaseoso
C _o	Concentración inicial del adsorbato (mg/L)
CO ₂	Dióxido de carbono
COT	Carbono orgánico total (mg/L)
COV	Compuestos orgánicos volátiles
CH	Carga hidráulica (L/m ² s)
CH ₄	Metano
CH _R	Carga hidráulica de retrolavado (L/m ² s)
<i>d</i>	Diámetro de la columna de adsorbente
D	Factor de dilución (100)
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno (mg/L)
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno medida a los cinco días (mg/L)
DET	Detergentes
D _g	Distribución del soluto
DGCOH	Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica
DQO	Demanda química de oxígeno (mg/L)
D _s	Coefficiente de difusión de superficie (cm ² /seg)
TCLV	Tiempo de contacto de lecho vacío (min) (por EBCT, siglas en inglés, empty bed contact time)

TCLV _{sc}	Tiempo de contacto de lecho vacío de la columna a pequeña escala (min)
TCLV _{lc}	Tiempo de contacto de lecho vacío de la columna de tamaño real (min)
E _d	Difusión en la superficie de los módulos
EPA	Agencia de Protección Ambiental de EEUU (por Environmental Protection Agency)
FeCl ₃	Cloruro férrico
FENT	Fenton
FeSO ₄	Sulfato ferroso
ft ²	Pie cuadrado
g	Gramo
gpm	Galones por minuto
h	Altura de adsorbente
H	Altura del tanque de adsorción
h	Hora
H ₂ O	Agua
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
ha	Hectáreas
hab	Habitantes
HCl	Ácido clorhídrico
Hz	Hertz
I ₂	Yodo
K _f	Coefficiente de transferencia de masa de la película líquida (cm ² /seg)
K _r	Constante de la isoterma de adsorción del adsorbente
kg	Kilogramo
L _{ZTM}	Longitud de la zona de transferencia de masa
L	Litro
lb	Libras
L _{CRIT}	Profundidad mínima teórica necesaria del lecho de adsorción
LPS	Litros por segundo
L _{sc}	Longitud de la columna pequeña (cm)
m ³	Metros cúbicos
Mg ²⁺	Magnesio
mgd	Millones de galones por día
min	Minuto
mL	Millilitro
Mm ³	Millones de metros cúbicos
M _{sc}	Masa del CAG en la pequeña columna (g)
n	Coefficiente de la isoterma de Freundlich
N	Normalidad (eq/L)
N ₂	Nitrógeno
nm	Nanómetro
NMP	Número más probable
NO ₂ ⁻	Nitrito
NO ₃ ⁻	Nitrato
NOM	Norma Oficial Mexicana
O ₂	Oxígeno
P	Peso del carbón activado (g)
pH	Potencial hidrógeno

PRECAM	Pruebas rápidas para el escalamiento de columnas de adsorción en minicolumnas
Pt/Co	Platino cobalto
Q	Gasto (m^3/s)
q_{ad}	Índice de azul de metileno (mg/g)
q_e	Capacidad de adsorción del CAG al equilibrio (mg O_2/g CAG)
q_m	Capacidad máxima de adsorción (mg/g)
Q_{sc}	Flujo de la pequeña columna (mL/min)
R	Radio de las columnas de CAG (cm)
r	Coefficiente de correlación lineal
Re	Número de Reynolds
Re_{LC}	Número de Reynolds de la columna de tamaño real
$Re_{sc, min}$	Número de Reynolds mínimo de la pequeña columna
RO_2^*	Radicales orgánicos
rpm	Revoluciones por minuto
R_{sc}, R_{LC}	Radio de las columnas de CAG pequeña y de tamaño real (cm)
RALLFA	Reactor anaerobio de lecho de lodos con flujo ascendente
RSD	Reactores secuenciales discontinuos (por Sequencing Batch Reactors, SBR)
S	Area específica ($m^2/g, cm^2/g$)
s	Segundos
SAAM	Sustancias activas al azul de metileno
SB	Sin bacterias
SDT	Sólidos disueltos totales (mg/L)
SO_4^{2-}	Sulfato
SST	Sólidos suspendidos totales (mg/L)
S_t	Número de Stanton
ST	Sólidos totales
T	Temperatura
THM	Trihalometanos
ton	Tonelada
TPA	Tratamiento primario avanzado
t_R	Tiempo de retrolavado
tr_{sc}, tr_{LC}	Tiempo de ruptura de la columna pequeña y de tamaño real (h,d)
t_{sc}, t_{LC}	Tiempo transcurrido para llevar a cabo la prueba para las columnas pequeña y de tamaño real (min)
UTJ	Unidad de turbiedad de Jackson
UV	Ultravioleta
V	Velocidad (m/s)
v	Viscosidad cinemática (cm^2/s)
V	Volts
V/M	Volumen de agua tratado entre volumen de adsorbente (L/g)
V_1	Volumen de tiosulfato de sodio
V_o	Volumen de solución de azul de metileno
Vol_{sc}	Volumen de agua para saturar la pequeña columna (mL)
V_R	Volumen de agua necesario para el retrolavado
V_s	Velocidad (cm/s)
V_{sc}, V_{LC}	Velocidad de las columnas pequeña y de tamaño real ($m^3/m^2, cm/min$)
X	Dependencia de la difusión entre partículas de carbón activado
$x/m=q$	Substancias orgánicas adsorbidas por unidad de masa de carbón activado

Z_s	Zona de adsorción
ZTM	Zona de transferencia de masa
ϵ	Porosidad del lecho empacado
ρ_a	Densidad aparente del carbón activado granular (g/cm^3)
ρ_b	Densidad del CAG de la columna de tamaño real (g/cm^3)
τ	Tiempo de contacto de lecho empacado (min)

RESUMEN

En este estudio se determinó la eficiencia de remoción de detergentes en aguas residuales clarificadas para los procesos de adsorción y bioadsorción con coque de petróleo activado químicamente con ácido fosfórico. Este material se evaluó como una alternativa más económica que los carbones activados comerciales para aplicarse como adsorbente y/o soporte biológico para remover detergentes. Estas sustancias, por sus propiedades espumantes a una concentración (C_0) de 1.3 mg/L, constituyen un problema para la remoción de nitrógeno amoniacal por los procesos de desorción o "stripping" e intercambio iónico, que se instalarán en un tren de tratamiento de aguas residuales para recarga. Se realizaron, al nivel de laboratorio, diferentes pruebas de adsorción y bioadsorción en dos reactores, uno discontinuo y otro continuo, para evaluar coque como material adsorbente alternativo. Los experimentos en régimen continuo se realizaron en minicolumnas aplicando la metodología para pruebas rápidas de adsorción. Este método novedoso presenta las ventajas de requerir poca masa de material adsorbente para llevar a cabo la prueba, un volumen de agua muy pequeño y pocos días de operación para lograr la saturación. Se determinaron y seleccionaron las mejores condiciones de operación y diseño de una columna empacada con coque activado y de otra con un carbón activado comercial (LQ-1000) para compararlas en cuanto a eficiencia y costos. Las pruebas en régimen discontinuo permitieron definir mediante isotermas de adsorción (modelos de Freundlich y Langmuir), que el mejor pretratamiento es la coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ con respecto al método Fenton debido a que la oxidación de compuestos disminuyó su adsorbabilidad. Se verificó que la presencia de biomasa sobre la superficie de los dos tipos de carbones aumentó la eficiencia global de tratamiento. Los resultados de las pruebas en régimen continuo permitieron definir las dimensiones, masa de material adsorbente y tiempo de contacto de las columnas de adsorción. Los resultados demostraron que el coque es menos eficiente como adsorbente y soporte biológico que el carbón activado comercial LQ-1000. La absorbancia resultó ser un parámetro de medición rápida que indica aproximadamente la cantidad de detergentes que contiene un agua residual pretratada por coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y tratada por adsorción. Se realizó un estudio económico comparando los dos tipos de adsorbentes usados para el tratamiento de aguas residuales. El estudio económico demostró que los costos de operación y mantenimiento del coque resultaron ser el doble que los del LQ-1000 debido a que, principalmente, el tiempo de saturación del coque es menor con respecto al LQ-1000.

ABSTRACT

In this study the removal efficiency of detergents in clarified wastewater for the adsorption and bio-adsorption process of activated petroleum coke chemically by phosphoric acid was assessed. This material was evaluated as a better economical alternative than the commercial activated carbons to be used as adsorbent and/or biological support in order to remove detergents. These substances, due to their foamy properties ($C_0 = 1.3 \text{ mg/L}$), constitute a problem for the ammonia removal in processes of stripping and ion exchanging that will be installed in the train of wastewater treatment for recharge. Different adsorption and bio-adsorption tests in laboratory, one in continuous and other in discontinuous reactors, were carried out in order to evaluate the coke as an alternative adsorbent. The experiments in continuous flow, applying the nominative for adsorption rapid tests, were carried out in mini-columns. This new method presents the advantage of requiring little mass of adsorbent material in order to carry out the test, a very small volume of water, and few days of operation in order to achieve the saturation. The best operating conditions and the design of a column packed with activated coke and with a commercial activated carbon (LQ-1000) were determined and selected. The results were used to compare their efficiency and costs. The tests in discontinuous flow allowed to define, by means of the adsorption isotherm (Freundlich's and Langmuir's models), that the best pretreatment is the coagulation-flocculation with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ rather than the Fenton method due to the fact that the oxidation of compounds decreased their capacity to be adsorbed. It was verified that the presence of biomass on the surface of the two types of carbons increased the global efficiency of treatment. The results of the tests in continuous flow allowed defining the dimensions, adsorbent material mass and adsorption contact time of the columns. They also demonstrated that the coke is less efficient as adsorbent and biological support than the commercial carbon activated LQ-1000. The optical density resulted to be a parameter of rapid measurement to indicate the quantity of detergents that are contained in pretreated wastewater for coagulation-flocculation with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and treated by adsorption. An economical study comparing the two types of adsorbents used for the wastewater treatment was done. The economical study demonstrated that the costs of operation and maintenance for coke resulted to be double than the costs for LQ-1000, mainly due to the fact that the saturation time for coke is smaller than for LQ-1000.

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen problemas ambientales relacionados con el uso del agua que enfrentan la mayoría de los países: La sobreexplotación de los recursos hidráulicos y la contaminación de los mismos debido a descargas de aguas residuales sin un tratamiento previo.

De acuerdo al balance hidráulico por región hidrológica en nuestro país, el Valle de México está clasificado como zona de escasez, además de que sus acuíferos se clasifican como sobreexplotados y contaminados (Jiménez y Ramos, 1999). La extracción que se realiza del acuífero de la Ciudad de México por bombeo, para cubrir el 66% del abastecimiento de agua potable que se requiere, es del orden de 358 millones de m³/año. Lo anterior provoca un drenado vertical del acuífero de 89.91 millones de m³/año (DGCOH, 1997).

Para afrontar esta situación hay que desarrollar una política racional de manejo del agua, que comprenda tres aspectos: ahorro, reúso y uso eficiente (Jiménez y Chávez, 1998). Dentro del reúso, diversos estudios han puesto en evidencia la necesidad de implementar procesos avanzados a fin de obtener niveles de tratamiento y de fiabilidad adecuados (Asano, 1998).

Las unidades de tratamiento avanzado de agua potable y residual suelen incluir procesos de coagulación-floculación, filtración, adsorción utilizando carbón activado, ozonación, ósmosis inversa, desinfección con cloro, etc. (WPCF, 1989). Dentro de los procesos avanzados, el método Fenton y el uso de carbón activado han resultado ser técnicas muy eficientes para la remoción de contaminantes presentes en aguas potables y residuales (Ramírez-Zamora et al, 2000c).

En el caso de la adsorción, diversos estudios han demostrado la elevada eficiencia de remoción de contaminantes orgánicos (plaguicidas, fenoles, detergentes, etc.) por este proceso; sin embargo, su aplicación se ha visto un poco restringida, principalmente por los altos costos asociados a la adquisición y regeneración del carbón activado. Para solucionar este problema, una opción es utilizar materias primas alternas de bajo costo para la producción de este adsorbente. Un estudio anterior permitió determinar que el coque de

petróleo es una materia prima económica para fabricar adsorbentes eficientes para la remoción de metales y compuestos orgánicos (Ramírez-Zamora *et al.* 2000a).

Por otra parte, se ha determinado que la acción conjunta del proceso de adsorción con el de biodegradación permite alargar la vida útil del carbón (Jonge *et al.* 1996). Esto se logra por el crecimiento biológico que existe en el carbón, que permite la biodegradación de compuestos previamente adsorbidos, lo que se conoce como bioadsorción. Este fenómeno es también denominado "biorregeneración". La biorregeneración del carbón activado, al alargar la vida útil del lecho, permite disminuir, por consecuencia, los costos de operación de estos sistemas (Durán-Moreno, 1997).

El proceso de oxidación permite lograr la mineralización de ciertas sustancias o su descomposición en otras moléculas más pequeñas que son biodegradables (Ramírez-Zamora *et al.* 2000b). Los procesos más eficaces para realizar la degradación química de compuestos orgánicos no biodegradables son la ozonación y el método Fenton. El método Fenton es una técnica de tratamiento que integra en una sola etapa los procesos de coagulación-floculación y de oxidación para remover contaminantes (Kuo, 1992). El principio básico de este método es la generación de radicales hidroxilos y otros radicales orgánicos (RO_2) con el fin de facilitar la oxidación orgánica. La aplicación inicial de este método fue la remoción de contaminantes orgánicos contenidos en aguas residuales municipales (Lloyd *et al.*, 1997).

En un estudio anterior (Ramírez-Zamora *et al.* 1999), enfocado a determinar el mejor tren de tratamiento de agua residual para la recarga artificial del acuífero del Valle de México, se evaluaron y determinaron las condiciones óptimas de operación de dos pretratamientos: Coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y método Fenton. En este estudio también se seleccionó al proceso de adsorción como la mejor opción para remover compuestos orgánicos, principalmente detergentes. Estos últimos compuestos, por sus propiedades espumantes a concentraciones superiores a 1.3 mg/L (incluso adicionando antiespumante), constituyen un problema para la eliminación de nitrógeno amoniacal por los procesos de desorción ("stripping" por su nombre en inglés) e intercambio iónico, que se evaluaron como siguientes procesos o etapas del tren de tratamiento de aguas residuales con fines de recarga del acuífero del Valle de México.

II. OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es determinar a nivel de laboratorio, la factibilidad de la aplicación de los procesos de adsorción y bioadsorción con coque activado para la eliminación de detergentes presentes en efluentes de aguas residuales pretratadas

III. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este estudio comprende los siguientes alcances:

1. Valorar un residuo de la industria petrolera (coque de petróleo activado) como material adsorbente y soporte biológico, más económico que los productos comerciales aplicados para el tratamiento de aguas residuales clarificadas para reúso.
2. Evaluar la influencia del pretratamiento aplicado al influente de los procesos de adsorción y bioadsorción en régimen discontinuo.
3. Determinar la eficiencia de adsorción y bioadsorción del coque activado en reactores continuos y discontinuos para el tratamiento de aguas residuales clarificadas.
4. Dimensionar y determinar los costos de sistemas de adsorción con carbón activado, con base en los resultados obtenidos en los reactores continuos y discontinuos.

IV. HIPÓTESIS

Con base en estudios anteriormente realizados se considera que el coque de petróleo activado presenta las características fisicoquímicas adecuadas para ser utilizado como un material adsorbente y/o como un soporte biológico para el tratamiento de aguas residuales clarificadas por procesos de adsorción y bioadsorción.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 El agua en la Ciudad de México

1.1.1 Recursos hidráulicos de la Ciudad de México

México cuenta con un volumen promedio anual de 5,125 m³ de agua de lluvia renovable por habitante, cifra que lo ubica como un país sin problemas de agua; sin embargo, al efectuar un balance regional aparecen zonas con marcados déficits (Jiménez y Ramos, 1999). En otras palabras, no existe un equilibrio entre zonas con alta densidad de población o zonas con alto crecimiento industrial y zonas con alta disponibilidad o abundancia del recurso. En este sentido, el D.F. se encuentra ubicado en una zona de escasez, con un gran número de industrias y con una alta densidad de población.

El Distrito Federal se localiza en la parte sudoeste de la Cuenca del Valle México, ocupando una superficie de 1,504 km², lo que representa un 14% del área total de la cuenca. Por sus características naturales, es una cuenca cerrada, cuyas paredes y fondo son impermeables y están constituidos por rocas volcánicas (Colegio de México, 1988).

En el Distrito Federal llueve durante el año del orden de 1,313.7 millones de metros cúbicos (585 mm) de los cuales, el 58.6% regresa a la atmósfera por evapotranspiración de las plantas, 19.9% se infiltra y el 21.5% escurre fuera de la entidad. El porcentaje que se infiltra corresponde a 260.88 Mm³ anuales (8.272 m³/s) y es lo que se considera que entra de agua por flujo de agua subterránea. La principal recarga natural del acuífero, ocurre en las zonas sur y poniente de la Ciudad de México debido al escurrimiento subsuperficial natural de esta área (DGCOH, 1996).

Las fuentes que actualmente abastecen de agua al Distrito Federal aportan un caudal promedio de 34.785 m³/s. De este caudal el 66% proviene del acuífero del Valle de México y 2% de manantiales ubicados en el poniente y sur de la ciudad, en tanto que 12% proviene del acuífero del Valle de Lerma y 20% del Sistema Cutzamala, que constituye la fuente de abastecimiento externa más reciente y donde el agua tiene que vencer un desnivel de 1200 m y conducirse 127 kilómetros para llegar a la ciudad (CNA, 1993).

PAGINACION DISCONTINUA

1.1.2 Crecimiento y demanda

El agua, factor esencial para el desarrollo de cualquier población, es un bien escaso y en nuestro país su disponibilidad está comprometida por la variación estacional y problemas de calidad del agua. Esta problemática se acentúa en zonas que han tenido tasas de crecimiento grandes como el Distrito Federal.

En los últimos 45 años la población del Distrito Federal se incrementó de 3 millones a 10 millones de habitantes, por lo que tuvo que aumentar la explotación del acuífero para satisfacer la demanda que se fue presentando. En la actualidad ya no es posible considerar a la Ciudad de México como una entidad aislada de su periferia, sino como una unidad territorial que se la ha dado el nombre de Zona Metropolitana, la cual se estima que tiene una población fija de 20 millones de habitantes, según el último censo del 2000, cifra que representa el 19% de la población total del país (INEGI, 2000), por lo cual el problema de abastecimiento de agua se incrementa.

La demanda total de agua sobre un sistema de abastecimiento de agua municipal es la suma de todas las demandas individuales (por limpieza de inodoros, riego de prados, enfriamiento industrial, lavado de calles, etc.) durante un periodo determinado. La demanda no es constante, sino que varía durante el día y de acuerdo con la estación.

Actualmente, en la Ciudad de México, se considera una dotación promedio, para satisfacer de manera adecuada la cantidad de agua que requiere una persona para satisfacer todas sus necesidades básicas (alimentación, higiene y otras en su vivienda), de 180 L/hab/día (litros por habitante por día). Por lo tanto, el gasto de agua que demanda la Ciudad de México es de:

$$9200000 \text{ hab} * 180 \left(\frac{\text{L}}{\text{hab}} \right) \left(\frac{\text{día}}{24\text{h}} \right) \left(\frac{1\text{h}}{60\text{min}} \right) \left(\frac{1\text{min}}{60\text{s}} \right) \left(\frac{1\text{m}^3}{1000\text{L}} \right) = 19.167 \text{ m}^3/\text{s}$$

Este flujo es la demanda en comparación con la disponibilidad actual que se destina al uso doméstico, de 16.157 m³/s; por lo que existe un déficit de 3.01 m³/s, sólo en la Ciudad de México. Si se suman 16.157 m³/s de agua para uso doméstico y 5.744 m³/s para uso no doméstico da un total de 21.901 m³/s de consumo total en el Distrito Federal (221 L/hab/día) sin incluir pérdidas. Si se suman 12.88 m³/s de pérdidas al consumo doméstico y no

doméstico da un gran total de consumo en el Distrito Federal incluyendo pérdidas de 34.785 m³/s (351 L/hab/día) (DGCOH, 1995c). Esta cifra parece pequeña comparada con la dotación promedio de ciudades estadounidenses (660 L/hab/día), pero resulta muy alta comparada con áreas rurales del mundo en vías de desarrollo: África (25 L/hab/día), Sureste asiático, (50 L/hab/día), Pacífico occidental (65 L/hab/día), Mediterráneo oriental (65 L/hab/día), Latinoamérica y el Caribe (130 L/hab/día) (Glynn y Heinke, 1999).

1.1.3 Consecuencias de la sobre explotación de los recursos hidráulicos

La principal salida de agua de acuíferos lo constituye la extracción a través de pozos. Alrededor de 600 pozos en la ciudad y 847 pozos en todo el Valle de México y Lerma. Actualmente, en la mayor parte de la ciudad, la explotación del acuífero ha provocado el abatimiento del nivel piezométrico y ha eliminado la presión hidráulica que el acuífero ejercía hacia la base de las arcillas, modificándose el tipo de acuífero de semiconfinado a libre (DGCOH, 1997). El continuo aumento de la demanda de agua en el Valle de Toluca-Lerma, hace prever que en los próximos años, el sistema Lerma disminuirá sus aportaciones a la Ciudad de México, para satisfacer sus propias demandas.

La extracción que se realiza del acuífero de la Ciudad de México por bombeo para cubrir el 66% del abastecimiento de agua potable es del orden de 358 millones de m³/año. Se tiene una recarga de sólo 260.88 millones de m³/año y considerando que se presenta un cambio de almacenamiento por la compresión de las arcillas de -7.21 millones de m³/año, se tiene un drenado vertical del acuífero de 89.91 millones de m³/año (DGCOH, 1997).

La sobreexplotación del acuífero ha provocado hundimientos en el terreno, los cuales varían de una zona a otra de acuerdo a la constitución del suelo y a los volúmenes de extracción de agua subterránea que causa el abatimiento del nivel piezométrico. El hundimiento del terreno por la compactación de las arcillas, varía entre 5 y 30 centímetros anuales en diferentes rumbos de la ciudad. En la parte central de la ciudad de México se han alcanzado hundimientos de hasta de 10 metros desde 1891. Se estima que existe, actualmente, un hundimiento medio anual de hasta 30 centímetros; y de continuar la misma tasa de explotación se podrían alcanzar hasta 175 centímetros en los límites del Distrito Federal. Este hundimiento provoca fallas en las estructuras y rupturas en las redes viejas de agua potable y de alcantarillado que tienen como consecuencia, por una parte, que existan

grandes pérdidas de agua potable y, por otra parte, que las aguas residuales se infiltren al subsuelo contaminando acuíferos.

1.1.4 Alternativas para paliar la problemática del abastecimiento de agua en la Ciudad de México

1.1.4.1 Control de pérdidas en la red

El problema de pérdidas de agua potable en redes de abastecimiento es un problema mundial, aunque se acentúa en países en vías de desarrollo. En México, las pérdidas de agua son provocadas por las fugas en las redes de distribución, tomas domiciliarias, desperdicios de usuarios, tomas clandestinas y dependen de la antigüedad de las tuberías, tipo de material utilizado, profundidad de la instalación, presiones en las redes de distribución y del tipo de suelos en que éstas se hallan instaladas. Estas pérdidas están calculadas en alrededor de 12.88 m³/s, cifra que representa un 37% del caudal que ingresa a la Ciudad de México (DGCOH, 1995b).

Los estudios de geotecnia y sismicidad dentro del Distrito Federal constituyen factores importantes para lograr un adecuado control de las pérdidas. El uso de materiales nuevos en las redes de agua potable y de alcantarillado, como el polietileno de alta densidad, ayuda por su flexibilidad a evitar rupturas.

Existe un programa que se implementó desde hace ocho años para el cambio de tuberías a materiales nuevos; sin embargo, la velocidad con la que se lleva a cabo no es suficiente para terminar con el problema de fugas en las redes de distribución. También hace falta acrecentar la cultura en la prevención de fugas en los domicilios particulares y negocios, ya que en estos lugares, se producen fugas que tardan largo tiempo en ser arregladas; la mayoría de las veces por ignorancia de los usuarios.

1.1.4.2 Fuentes alternas de abastecimiento

Debido a la demanda creciente de agua potable en la zona metropolitana de la Ciudad de México, las autoridades encargadas se han visto en la necesidad de buscar fuentes alternas de abastecimiento a las utilizadas actualmente. La cuarta etapa del Sistema Cutzamala, que

aporta un gasto de $5 \text{ m}^3/\text{s}$, orientada a alimentar a la zona sur y a los municipios ubicados al oriente, ha ayudado a disminuir la explotación por bombeo. También se ha contemplado como posibilidad de incrementar la oferta, la explotación de los ríos Amacuzac, Tecolutla y Atoyac, con caudales factibles de exportar, que varían entre 9 y $12 \text{ m}^3/\text{s}$ (DGCOH, 1997). Lo anterior se determinó con base a estudios realizados en cuencas que se encuentran en la periferia del Valle de México, basados en características tales como caudal, distancia a la Zona Metropolitana, elevación, calidad del agua, porcentaje de disponibilidad y afectaciones a terceros (DGCOH, 1995a). El problema de traer agua potable de fuentes cada vez más lejanas, no es sólo de tipo ingenieril, sino político también, debido a la inconformidad que causa a los habitantes cercanos a esas cuencas y a los propios estados federativos involucrados.

Aunque estudios anteriores han demostrado que no es factible económicamente impulsar la captación de agua pluvial en la ciudad (se estudió la posibilidad de captar agua de lluvia superficial en la parte alta de las presas del Poniente de la Ciudad de México y en las cuencas del oriente (DGCOH, 1997), en la medida de lo posible, las construcciones nuevas contemplan esta posibilidad para aprovechar el recurso, sobre todo, lo realizan los industriales al usar sus propias naves de producción para captar este tipo de agua. El beneficio por el ahorro de agua potable es grande, especialmente, en temporada de lluvias. El cobro de agua potable para las industrias es cada vez mayor, sobre todo, en áreas con escasez de agua por su naturaleza desértica o por su densidad de población, como es la zona norte del país y la zona metropolitana de la Ciudad de México, respectivamente.

Cabe mencionar que durante mucho tiempo el mar se contempló como una fuente inagotable de agua, pero hoy se sabe que contiene de 3 a 4% de sólidos contra 1% del agua residual doméstica, lo que ocasiona que el costo de desalación sea superior al reacondicionamiento del agua residual doméstica, sin considerar que en este último caso se ahorra el costo de bombeo del agua, pues el agua residual normalmente se genera en el lugar donde se requiere (Jiménez y Ramos, 1999).

1.1.4.3 Reúso del agua residual tratada

Las aguas residuales recicladas son aquellas que han recibido el tratamiento suficiente para

volver a ser utilizadas directamente en diversas actividades humanas. Estas operaciones de reciclado pueden ofrecer, en algunas ocasiones, la única alternativa en áreas donde es imposible obtener suficiente agua potable (Glynn y Heinke, 1999). Las aguas residuales recicladas son un complemento al abastecimiento de agua potable. Se suministra a los usuarios que originalmente usaban agua potable, pero que en sus aplicaciones no requieren este tipo de agua, por lo que pueden sustituirla. Un ejemplo de esto se encuentra en el Estado de México, la planta de San Juan Ixhuatepec abastece a sus socios industriales con 160 L/s de agua tratada, proveniente del río de Los Remedios (DGCOH, 1997).

Si el agua tratada para controlar la contaminación es considerada como un recurso en lugar de un residuo, existe una gran posibilidad de recuperar los costos de tratamiento, con beneficios directos a la población al aligerar el pago de derechos y contar con mayor disponibilidad de agua de mejor calidad.

Los usos de agua residual tratada de mayor interés son, en término del tipo de proceso industrial: El enfriamiento, transporte, lavado de materiales y calderas. En cuanto a los giros industriales, los que tienen mayor demanda de agua tratada porque emplean los procesos antes mencionados, son los de generación de energía eléctrica, metalurgia, explotación minera, curtidurías, petroquímica y química. Además, están las industrias del beneficio del café y azucarera, que destacan por su posibilidad de emplear agua residual tratada (Jiménez y Ramos, 1999).

La escasez de agua ha hecho que, desde hace mucho tiempo, se emplee el agua residual para riego. De hecho, se puede afirmar que México tiene, en este aspecto, una amplia experiencia; sin embargo, hay ciertas consideraciones que se tienen que tomar, como es la aplicación de las normas mexicanas NOM-001 y 003-ECOL-1996, para evitar la proliferación de enfermedades de origen hídrico. Actualmente en México, se emplean 102 m³/s de agua residual para cubrir 256,827 ha, sin diferenciar cuánta agua es de origen industrial y cuánta municipal y con un control y supervisión sanitario prácticamente inexistentes (Jiménez y Ramos, 1999).

De hecho, el principal reúso del agua en los países en desarrollo es para riego. La experiencia mundial se concentra en Estados Unidos, Australia, África, Latinoamérica, sudeste de Europa, el Medio Oriente, países de la ex Unión Soviética y Japón. En Israel, el

agua residual representa 11% del agua total para riego y, en Santiago de Chile y la Ciudad de México, el volumen empleado es de 70 y 80%, respectivamente, del total del agua utilizada principalmente en época de estiaje. En Estados Unidos, el empleo del agua en la agricultura ocupa el segundo lugar y constituye 43% del empleo total de agua, así como el principal método de reutilización. En muchos de los países del medio oriente esta práctica ha modificado sustancialmente el ambiente (Lama, 1988).

Otros usos que se le pueden dar al agua residual tratada son los siguientes: Riego de áreas verdes, utilización en fuentes de ornato, limpieza de maquinaria de recolección de basura, lavado de autos, control de incendios, usos recreativos como el llenado de lagos de campos de golf para su posterior uso en el riego de los mismos, etc.

En 1997 se generaron, en la Ciudad de México, del orden de 21.51 m³/s de aguas residuales de las cuales se captaron 5.55 m³/s para alimentar las plantas de tratamiento, las cuales produjeron 4.44 m³/s, valor considerado como el designado para la infraestructura de reúso. La proyección de emisiones de aguas residuales para el año 2010 se calcula que serán del orden de 26.28 m³/s (DGCOH, 1997). Actualmente las delegaciones con mayor consumo de agua residual tratada son Tláhuac y Xochimilco. Este reúso deberá de incrementarse en las demás delegaciones, sobre todo en actividades que no requieren agua de primer uso.

Es importante hacer notar que el agua de reúso debe de cumplir con los parámetros de calidad de agua que le exige el uso que se le vaya a dar. Estos requisitos de calidad pueden incluir a menudo: Contaminantes orgánicos en estado sólido o disuelto, contaminantes inorgánicos como los cloruros, calcio, magnesio, fósforo, carbonatos, hierro, pH. Cuando no se cumple con la calidad requerida puede ser causa de problemas o fallas en las instalaciones.

1.1.4.4 Inyección de los mantos acuíferos con agua residual tratada

Cuando las condiciones se prestan, puede efectuarse la disposición final en el suelo con el fin de recargar un acuífero. La recarga restablece la capacidad de un manto que está siendo explotado, controla o previene hundimientos del terreno, o evita la intrusión salina en zonas cercanas al mar. Esto implica un tratamiento de agua mediante filtración que permite su posterior empleo, una vez que llega filtrada al acuífero. La recarga de los acuíferos se logra

por percolación desde la superficie o por inyección directa. En el primer caso, el agua se infiltra a través de la zona no saturada, desde las lagunas hasta el acuífero. La infiltración - percolación es un método de tratamiento de costo relativamente barato. El tratamiento se basa en la gran actividad bacteriana de la capa superior del suelo (zona no saturada), con efectos comparables a los de una planta de tratamiento de tipo biológico. En cambio, la inyección directa se hace por bombeo de agua tratada al acuífero y se emplea cuando el tipo o los usos del suelo hacen impráctica o muy costosa la recarga por infiltración (Jiménez, 2001).

De acuerdo a un estudio realizado en el Instituto de Ingeniería (Sánchez B. *et al.*, 1997b), se ha calculado que es necesaria una recarga artificial de 10 m³/s del acuífero del Valle de México para poder cubrir la demanda que se tendrá de este servicio en un corto plazo (año 2010). Dentro de las posibilidades más viables para obtener los volúmenes de recarga calculados se encuentra la inyección de aguas residuales tratadas.

Los proyectos más importantes que se han desarrollado en el Distrito Federal han sido los siguientes: El uso de agua tratada de la Planta Cerro de la Estrella, para inyectar agua a razón de 0.05 m³/s; el pozo SL-15 en Xochimilco con una recarga de 0.06 m³/s usando aguas de la planta de tratamiento de San Luis Tlaxialtemalco y los estanques construidos en Santa Catarina que filtran 0.60 m³/seg (DGCOH, 1997).

Los sitios más convenientes para la recarga, se consideran en las regiones de Azcapotzalco y Coyoacán-Tlalpan, debido a que son los sitios en que ha habido mayor abatimiento de los niveles freáticos. Otras opciones para llevar a cabo la recarga, por el fracturamiento y porosidad de los derrames basálticos, se encuentran en las faldas de la sierra Chichinautzin, con estanques de infiltración, sin embargo, en esta opción, la línea de conducción para llevar el agua de recarga hasta el sitio aumentaría substancialmente. Otra más está en las faldas de la sierra de Santa Catarina. También es posible la recarga entre la zona del Aeropuerto y el Cerro de la Estrella (Sánchez-B. *et al.*, 1997a).

La importancia de la infiltración de agua no sólo depende de escoger el lugar adecuado, sino cumplir cabalmente con la calidad necesaria, porque, efectivamente, se puede utilizar el suelo y el subsuelo como medio para cambiar la calidad del agua, pero si esta agua que se

va a infiltrar sobrepasa los límites de contaminantes provocaría la contaminación del acuífero.

1.2 LEGISLACIÓN PARA EL REÚSO DE AGUA RESIDUAL TRATADA

El uso de agua residual para riego agrícola se aplica desde 1980 en México. Es una práctica muy utilizada en la actualidad, pero en casi todos los casos, sin ningún control. Debido a lo anterior aparecieron primero las NOM 032 y 033 en su versión de Normas Técnicas Ecológicas de 1988. Posteriormente, la NOM-001-ECOL-1996, publicada el 6 de enero de 1997 en el Diario Oficial de la Federación, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales que se vierten en aguas y bienes nacionales, con objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos. Uno de los puntos de mayor relevancia de esta NOM es la inclusión de los límites máximos permisibles para la presencia de parásitos, en especial huevos de helminto, que es uno de los principales problemas de salud en México.

La norma NOM-001-ECOL-1996, a diferencia de las anteriores, se orienta hacia la obtención de una calidad adecuada en términos del uso posterior (Jiménez y Ramos, 1999). De esta forma se pueden, si se tiene un tratamiento adecuado, aprovechar los nutrientes propios de las aguas residuales sin acarrear los problemas de parásitos asociados a éstas, cuando no se tiene un tratamiento previo.

Una de las características de la NOM-001-ECOL/96 es que establece el principio del gradualismo. El cumplimiento es gradual y progresivo, conforme al tamaño de la población. Las descargas municipales tendrán como límite las fechas de cumplimiento establecidas en la Tabla 1.1. Por otra parte, las descargas no municipales tendrán como plazo límite la fecha de cumplimiento establecida en la Tabla 1.2, dependiendo de la carga de contaminantes, expresada como demanda bioquímica de oxígeno (DBO) o sólidos suspendidos totales (SST), de acuerdo con la solicitud del permiso de descarga presentada a las autoridades correspondientes.

Tabla 1.1. Descargas municipales (SEMARNAP, 1996)

Fecha de cumplimiento a partir de:	Intervalo de población
1 de enero de 2000	Mayor de 50,000 habitantes
1 de enero de 2005	De 20,001 a 50,000 habitantes
1 de enero de 2010	De 2,501 a 20,000 habitantes

Tabla 1.2. Descargas no municipales (SEMARNAP, 1996)

Fecha de cumplimiento a partir de:	Carga contaminante	
	DBO ₅ (ton/día)	SST (ton/día)
1 de enero de 2000	Mayor de 3.0	Mayor de 3.0
1 de enero de 2005	De 1.2 a 3.0	De 1.2 a 3.0
1 de enero de 2010	Menor de 1.2	Menor de 1.2

Las tablas que establecen los límites máximos permisibles para contaminantes básicos y metales pesados y cianuros para cada cuerpo de agua, aparecen completas en el Anexo A.

Para determinar la contaminación por patógenos, la norma toma como indicador a los coliformes fecales. El límite máximo permisible para las descargas de aguas residuales vertidas a aguas y bienes nacionales, así como las descargas vertidas al suelo (uso en riego agrícola) es de 1,000 y 2,000 como número más probable (NMP) de coliformes fecales por cada 100 mL para el promedio mensual y diario, respectivamente. En el caso de parásitos, se toman como indicador los huevos de helminto. El límite máximo permisible para las descargas vertidas al suelo (uso en riego agrícola), es de menos de un huevo de helminto por litro, para riego de cualquier tipo de cultivo (no restringidos) y de cinco huevos por litro, para riego restringido.

En México no existe regulación para la recarga de acuíferos, pero la Comunidad Europea (CE) estableció una norma en 1979 que limita la recarga artificial a los casos en los cuales la calidad del acuífero no es menoscabada (Taylor y Denner, 1987).

En los Estados Unidos de América no existe regulación federal para el reúso del agua residual tratada. Sin embargo, estas regulaciones, han sido bien desarrolladas por la mayoría de los estados. Estas normas varían considerablemente de estado a estado. Algunos estados, como Arizona, California, Florida y Texas, han desarrollado regulaciones que motivan fuertemente el reúso del agua como una estrategia de conservación de fuentes de agua. Los parámetros más comunes que se imponen, en la Unión Americana son: Demanda bioquímica de oxígeno, sólidos suspendidos totales, turbiedad y número de organismos coliformes totales y fecales.

Estas regulaciones o directivas clasifican el tratamiento mínimo necesario dependiendo del uso final: Reúso urbano restringido, reúso urbano no restringido, cultivos de alimentos, cultivo de no alimentos, reúso recreacional restringido y no restringido, reúso ambiental y reúso industrial. Generalmente se requiere de un tratamiento biológico o secundario seguido por desinfección; sin embargo, dependiendo del uso final se requieren de un tratamiento adicional convencional como oxidación, coagulación, clarificación y filtración (EPA, 1992) o de algún tratamiento no convencional como intercambio iónico, uso de membranas, adsorción con carbón activado, ozonación.

1.3 PANORAMA GENERAL DE LAS TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO APLICADAS A AGUAS RESIDUALES CON FINES DE REÚSO

En el campo de la depuración del agua, se acostumbra distinguir tradicionalmente dos grupos de procesos: Los biológicos (fenómenos bióticos) y los fisico-químicos (fenómenos abióticos), combinados con tres niveles de tratamiento: Primario, secundario y terciario. Esta clasificación se originó por la evaluación de las necesidades del control de la contaminación del agua. Generalmente, se emplean combinaciones de algunos de ellos en forma secuencial, lo cual dependerá del tipo de agua residual y de la finalidad que se persiga.

1.3.1 Procesos biológicos

Los procesos biológicos son aquellos que emplean microorganismos para eliminar la materia orgánica carbonosa, normalmente medida como demanda bioquímica de oxígeno (DBO), carbono orgánico total (COT) y demanda química de oxígeno (DQO) (principalmente soluble) y se usan asociados con sedimentadores (Metcalf y Eddy, 1991). Otra posibilidad de los procesos biológicos, principalmente para el tratamiento de aguas residuales domésticas y municipales, es la eliminación de compuestos nitrogenados y de fósforo. Los procesos biológicos pueden dividirse en función del tipo de metabolismo empleado por los microorganismos que intervienen en ellos, en cuatro procesos distintos: Anaerobios, aerobios, anóxicos y facultativos. Los anóxicos se llevan a cabo en presencia de oxígeno combinado (NO_3^- , SO_4^{2-} , etc.). Dentro de estos procesos se encuentran: Reactores anaerobios de lecho empacado, lagunas facultativas, lodos activados, biodiscos, filtros percoladores, etc. (González y Nava, 1995).

La degradación anaerobia se ha aplicado básicamente en el manejo de residuos orgánicos rurales (animales y agrícolas) y, más recientemente, en el tratamiento de aguas residuales, tanto industriales como domésticas. Los reactores anaerobios de alta tasa (o de segunda generación) son procesos avanzados tecnológicamente, que incorporan el concepto de biomasa fija, y que tienen su principal campo de aplicación en las aguas residuales de la industria alimentaria y en algunos casos aguas residuales municipales (Jiménez, 2001). Estudios recientes (Noyola, 1998) reportan que los procesos biológicos anaerobios, en comparación con otros procesos de tratamiento de aguas residuales, presentan la ventaja de producir biosólidos que cumplen con características que permiten su reúso como biosólidos clase B.

Cuando se combinan los procesos anaerobios y aerobios se pueden alcanzar altas remociones de DBO y de DQO en el efluente del tratamiento. El proceso de lodos activados utilizando reactores conocidos por sus siglas en inglés como SBR (Sequencing Batch Reactors), puede lograr en un solo reactor, fases aerobias y anaerobias de forma secuencial.

El color es uno de los indicadores más obvios de la contaminación del agua y las descargas de efluentes con alta concentración de colorantes sintéticos causan gran daño a los cuerpos receptores de agua (Nawar y Doma, 1989). Estos tipos de compuestos son difícilmente

biodegradables en ambientes únicamente anaerobios o aerobios. Fonseca y Buitrón (2001) estudiaron la mineralización del colorante azo "Azul Disperso 79", AD-79, en un reactor anaerobio/aerobio secuenciado (SBR) (un solo tanque) de biomasa suspendida obteniendo eficiencias superiores al 90% de remoción de colorantes AD-79 y eficiencias de mineralización que oscilan de un 42-48% como aminas totales. Pruebas de toxicidad indicaron la ausencia de ésta al final de proceso.

Las aguas residuales de la industria farmacéutica presentan descargas muy variadas dependiendo del proceso que se tenga en funcionamiento. Jiménez y Buitrón (2001) demuestran que este tipo de agua es susceptible de ser tratada con eficiencias de remoción superiores al 90% en un sistema anaerobio/aerobio secuenciado de biomasa fija (SBR). Refieren que con un adecuado periodo de aclimatación y un aumento gradual de la carga orgánica (1 a 1.75 kg DQO/m³ d), este tipo de sistemas trata eficazmente los efluentes de dichas industrias.

Cuando se aplica hasta un tratamiento aerobio secundario al agua residual, seguido de desinfección, el tipo de reuso que se le puede dar al agua tratada es: Riego de áreas verdes de acceso restringido al público y uso industrial. Cuando adicionalmente se le agrega al proceso una operación de filtración, entonces se puede reusar el efluente del proceso en otras aplicaciones como: Inyección a aguas subterráneas, riego de áreas verdes con acceso al público, riego de cultivos de alimentos, uso en toilets, protección contra incendio, propósitos estéticos, control del polvo, lavanderías comerciales, lavado de vehículos y otros usos.

1.3.2 Procesos fisico-químicos

En los procesos fisicoquímicos, para el tratamiento de aguas residuales, generalmente se utiliza la coagulación-floculación, en donde se recurre a la adición de reactivos para atrapar el material coloidal ($10^{-8} - 10^{-5}$ m) o en suspensión ($10^{-2} - 10^{-6}$ m) y formar flóculos pesados (AWWA, 1990), conjuntamente con la sedimentación. Debido a que en los lodos, producto del tratamiento, se encuentran tanto los contaminantes originales como los reactivos añadidos, el volumen de lodos es mayor y su tratamiento y manejo tienen repercusiones económicas, por lo que se acostumbra pensar que las plantas de tipo fisicoquímico tienen un costo superior a las de tipo biológico, pero en la práctica no siempre sucede de esta manera.

1.3.2.1 Tratamientos primario avanzado (TPA) y químico primario

La síntesis de agentes floculantes de alto peso molecular y elevada densidad de carga, que permiten manejarlos en dosis bajas, han hecho que los procesos fisicoquímicos sean retomados en construcciones recientes (para la 2ª etapa de la planta de París de 45 m³/s, la de Hong Kong de 40 m³/s y, en México, en Ciudad Juárez y Mazatlán). De hecho el tratamiento primario avanzado (TPA) es utilizado en varias plantas de gran capacidad, particularmente en Point Loma e Hyperion, en California, EEUUA; Montreal, en Canadá y Marsella, en Francia (Jiménez y Chávez, 1999).

El tratamiento primario avanzado (TPA) consiste básicamente en desarenación y sedimentación primaria. Se añaden reactivos, generalmente cloruro férrico en dosis de 10 a 40 mg/L combinados con pequeñas cantidades de polímero aniónico. Este proceso remueve entre 80 y 85% de los sólidos suspendidos y de 50 a 55% de DBO (Shao *et al.*, 1993). El efluente producido por el TPA tiene la posibilidad de reusarse para riego agrícola debido a que, principalmente, mantiene las propiedades nutritivas del suelo agrícola (materia orgánica, nitrógeno y fósforo), lo que se traduce en menor consumo de fertilizante e incremento de la productividad de los suelos. Además tiene la capacidad de eliminar metales pesados que pueden interferir con el uso agrícola, como Pb, Zn y Cu, con eficiencias del orden del 70% (Shao *et al.*, 1991).

Cuando al tratamiento primario avanzado (TPA) se le adiciona una unidad específica para la coagulación-floculación, antes de la sedimentación, se le llama tratamiento químico primario. En este caso, el criterio de diseño para la etapa primaria se basa principalmente en la eliminación de fósforo y, en segundo término, de sólidos suspendidos y DBO. Las dosis empleadas son altas (150 mg/L de cloruro férrico con 0.2 mg/L de polielectrolito aniónico), con eficiencias de más de 90% para sólidos, 75% para DBO y 95% para fósforo en aguas residuales domésticas (Shao *et al.*, 1991). El efluente de esta configuración, con una posterior filtración y desinfección sin utilizar cloro, se puede reusar para rellenar lagos de campos de golf y posteriormente ser utilizado para el riego de los mismos. En este caso, el interés principal es controlar los nutrientes que provocan el crecimiento de algas en los lagos.

Las dos configuraciones, del tratamiento primario avanzado (TPA) y del tratamiento químico primario, se muestran en la Figura 1.1.

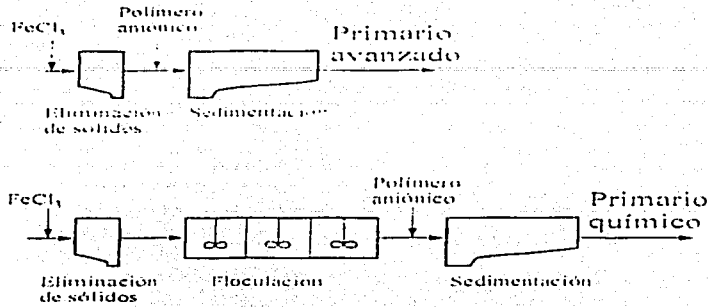


Figura 1.1. Configuraciones básicas del tratamiento primario avanzado (Shao et al., 1991)

1.3.2.2 Tratamientos terciarios físico-químicos

Entre los principales procesos terciarios físicos y químicos utilizados para el tratamiento de aguas residuales con fines de reúso se encuentran los siguientes:

- Recarbonatación
- Filtración simple
- Adsorción
- Proceso de membrana (Microfiltración, osmosis inversa)
- Procesos de oxidación (Ozono, peróxido de hidrógeno)
- Desinfección (Cloro, compuestos de cloro, ozono, UV)
- Intercambio iónico

Los tratamientos terciarios completan el tren de tratamiento de las aguas residuales. La elección del tipo de tratamiento se realiza con base en la calidad de agua que se deba alcanzar de acuerdo al reúso que se le vaya a dar al agua residual y al costo del tratamiento. Generalmente la primera operación que se aplica al efluente de un proceso secundario o tratamiento primario avanzado, TPA, es la *filtración*. Este proceso separa los sólidos suspendidos y la materia orgánica que pudieron haber sido arrastrados de la fase líquida, por

medio de un material poroso, a la salida de un sedimentador secundario o de un TPA. Durante la filtración a profundidad, el agua llena los poros del filtro, y las impurezas son retenidas en el empaque por adhesión (Romero, 1999).

La recarbonatación es el término aplicado a la adición de dióxido de carbono en agua tratada con objeto de disminuir el pH y así lograr que los hidróxidos sean reconvertidos a carbonatos y bicarbonatos. El propósito básico de la recarbonatación es el control del pH con la finalidad de disminuir la formación de depósitos de calcio en tuberías y en los medios granulares de filtración (Asano, 1998).

Cuando se requiere eliminar compuestos orgánicos no biodegradables o refractarios se puede aplicar el proceso de adsorción con carbón activado granular que puede regenerarse después de su agotamiento. La remoción de contaminantes orgánicos depende del peso molecular, polaridad, solubilidad y ramificación de cada compuesto; los que se remueven más eficientemente son aquéllos cuyo peso molecular varía entre 100 y 10,000. En este proceso la sustancia se acumula en la interfase sólido-líquido. El factor más importante durante la adsorción es la superficie disponible. A veces el carbón activado se añade en polvo a un sistema secundario de biomasa suspendida para eliminar sustancias tóxicas que puedan inhibir el crecimiento celular (Eckenfelder y Musterman, 1995).

El propósito de la oxidación en el tratamiento de agua residual pretratada es convertir especies químicas no deseables (cianuro, arsénico, fenoles, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, zinc, antraceno, di-n-butyl ftalato) en compuestos que no sean peligrosos o que deterioren la calidad del agua. El nivel de oxidación deseado es determinante desde el punto de vista económico, tanto por los reactivos oxidantes como por el diseño de unidades con el tamaño adecuado para lograr el tiempo de reacción (Jiménez, 2001).

En el caso que se desee la eliminación de iones en el agua se pueden utilizar los *procesos de membrana*. Por procesos de membrana se entiende a aquéllos que separan especies moleculares o iónicas que se encuentran dentro de un líquido mediante una película fina. La transferencia se realiza debido a la variación de los niveles de energía entre los medios que separan la membrana. Los procesos de membrana se dividen en ósmosis inversa, ultrafiltración, microfiltración, hiperfiltración, electrodiálisis y diálisis, aunque en el reuso de

agua residual tratada principalmente se aplica la ósmosis inversa y algunas veces la microfiltración.

Otra tecnología para remover los iones indeseables del agua es el *intercambio iónico*, transfiriendo los iones indeseables a un material sólido, llamado intercambiador de iones, el cual los acepta cediendo un número equivalente de iones de una especie deseable que se encuentra almacenada en el esqueleto del intercambiador de iones (Nalco, 1989). Esta desmineralización o intercambio de iones, puede ser selectiva en función de la naturaleza de los iones que interese eliminar. El intercambio iónico es particularmente útil para el tratamiento de desechos inorgánicos. Es muy efectivo para eliminar colorantes orgánicos de la industria textil y del papel. Se han reportado muy altas eficiencias para la remoción de fenoles y plaguicidas en concentraciones muy bajas.

Cuando se desea la inactivación y/o destrucción de microorganismos del agua (en teoría patógenos, pero incluye de todo tipo) se utiliza la desinfección. En general, la desinfección tiene por objetivo reducir los coliformes fecales hasta menos de 1.000 NMP/100 mL en agua residual. El principal desinfectante usado por costo es el cloro, sin embargo, el ozono es el germicida más potente y efectivo que se emplea en el tratamiento del agua. Existe otro desinfectante que es la radiación ultravioleta. La eficiencia del proceso depende de la penetración del rayo dentro del agua.

El principal reúso que se le pueden dar al agua tratada con alguno o con la combinación de dos o más de estos procesos mencionados anteriormente es el industrial, como sustituto de agua de primero uso, reciclando el agua dentro de la industria. Entre las industrias que pueden utilizar estos procesos son: Metalúrgica básica, celulosa y papel, textil, productos metálicos, química, petroquímica y farmacéutica, termoeléctricas, curtiduría, beneficio del café, azucarera, explotación minera, del petróleo.

1.4 CASOS DE ESTUDIO

Los casos de estudio que se presentarán a continuación tienen el objetivo de conocer algunos tratamientos que se están utilizando para tratar las aguas residuales con fines de reúso y los parámetros de operación de los procesos que se aplicarán en esta tesis con el fin

de usarlos como referencia. Entre estos procesos se encuentran la coagulación-floculación, y la adsorción con carbón activado.

Para el reúso del agua residual tratada es común utilizar combinaciones de procesos biológicos y/o fisicoquímicos. La selección de los procesos y operaciones que conforman un sistema de tratamiento depende de la composición del agua residual, del caudal del uso del efluente tratado o del requerimiento legislativo, de la compatibilidad entre los diferentes procesos, de la compatibilidad de tecnología y del terreno; y de la factibilidad económica de construcción, operación y mantenimiento. A continuación se presentan algunos ejemplos de trenes de tratamiento.

1.4.1 Planta de tratamiento de aguas residuales en Niagara Falls, New York (EPA, 2000)

La planta de tratamiento de aguas residuales de Niagara Falls ha estado operando, desde 1985, con un sistema de tratamiento secundario fisicoquímico y con un sistema de carbón activado. Con un gasto promedio diario de diseño de $2.1 \text{ m}^3/\text{s}$ (48 mgd), es la planta más grande de tratamiento de agua residual municipal fisicoquímica, con carbón activado, que opera en los Estados Unidos de América. El proceso de tratamiento consta de sedimentación primaria asistida químicamente, adsorción con carbón activado granular, oxidación y desinfección. El pH del influente puede ser ajustado para compensar el efecto negativo de las descargas industriales y, de este manera, no alterar el proceso. El gasto promedio normal es de $1.53 \text{ m}^3/\text{s}$ (35 mgd). El 17% del total del flujo que alimenta a la planta corresponde a descargas industriales.

El sistema de carbón activado de la planta consta de 28 lechos de carbón, los cuales tienen 5.27 m de ancho por 12.8 m de largo. Cada lecho de carbón tiene una profundidad de 2.59 m y contiene 180,000 libras (81,648 kg) de carbón. El efluente primario se percueta hacia abajo por gravedad a través del lecho de carbón activado granular (CAG). Cada lecho de carbón realiza un proceso de adsorción de contaminantes del agua residual, filtración física de sólidos y degradación biológica como un resultado de la actividad anaerobia incidental que ocurre en el interior de éste.

Los lechos de carbón operan en paralelo. En clima seco, operan 17 lechos de carbón con una tasa de filtración del efluente secundario fisicoquímico de $1.49 \text{ L}/\text{sm}^2$ ($2.2 \text{ gpm}/\text{ft}^2$). En

climas húmedos, los lechos adicionales se ponen en operación. Todos los lechos, entonces, son operados con tasas de 2.04 L/sm^2 (3.0 gpm/ft^2) (Roll y Crocker, 1996). El período de retrolavado del carbón se basa en las pérdidas de cargas que se registran.

La regeneración del carbón saturado se realiza en sitio utilizando hornos múltiples de chimenea. Cada filtro de carbón se pone fuera de servicio para vaciar el carbón. El horno se alimenta con el carbón a una razón de 907 kg/h ($2,000 \text{ lb/h}$). El carbón regenerado se almacena hasta que sea requerido nuevamente en un filtro que haya sido vaciado. Las pérdidas normales de carbón que se producen en la operación varían alrededor de 5.5%, lo cual requiere de adición de carbón virgen para mantener los mismos niveles de inventario. En la actualidad se usan cuatro meses por año para regenerar todo el carbón.

Se utilizan tres tanques de almacenaje para la regeneración en sitio. El carbón gastado se almacena en tanques que tienen una capacidad de 2.5 lechos de carbón; el carbón regenerado se almacena en tanques que pueden contener 1.5 lechos de carbón y el carbón virgen se almacena en tanques que tienen la capacidad de un lecho de carbón. El carbón se transporta adicionándole agua para moverlo en forma de lechada por medio de un eductor neumático.

La planta de Niagara Falls con CAG ha alcanzado valores muy bajos de concentraciones de compuestos orgánicos en el efluente. Diariamente la planta recibe 363 kg (800 lb) de contaminantes los cuales son reducidos a 5.4 kg (12 lb) en el efluente al Río Niagara. Debido a lo anterior, el Departamento de Conservación Ambiental del Estado de Nueva York permite las descargas de la planta de Niagara Falls. Los contaminantes presentes en el efluente, en concentraciones límites, incluyen compuestos volátiles, compuestos ácidos, compuestos básico/neutros, plaguicidas, metales y cianuros.

1.4.2 Planta de tratamiento de aguas residuales en el Estado de México (CMA, 2002)

La planta de tratamiento de aguas residuales de Lechería, es operada por la empresa Compañía Mexicana de Aguas, S.A. de C.V., y se encuentra ubicada en el emisor poniente, al sur del poblado de San Martín Obispo, Municipio de Cuautitlán Izcalli, Estado de México (Complejo Industrial de "Lechería").

La capacidad actual de producción de la planta es de 400 L/s y la red de distribución de agua tratada, con la cual cuenta esta instalación, es de aproximadamente 5.7 kilómetros de longitud a lo largo de la carretera México Querétaro. El tren utilizado en el tratamiento del agua residual en la planta, se basa, después del pretratamiento (rejillas de separación de sólido, desarenación, sedimentación primaria), en la degradación aerobia de los contaminantes por medio de un sistema biológico de aeración extendida. Adicionalmente, después de la operación de sedimentación se lleva a cabo un proceso fisicoquímico, denominado coagulación-floculación, que permite pulir la calidad del efluente, eliminando sólidos coloidales y suspendidos. El reactivo que se utiliza como coagulante es el sulfato de aluminio.

Las características de la calidad de agua obtenida en el efluente (agua residual tratada), con base en los datos diarios acumulados (se incluye el intervalo de la capacidad estadística del proceso y el promedio del periodo), se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Características de la calidad del agua proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales de "Lechería" (CMA, 2002)

PARÁMETROS (UNIDADES)	MÍNIMO	MAXIMO	PROMEDIO DEL PERIODO
pH (Unidades de pH)	6.0	7.9	6.8
Dureza total (mg/L)	61	317	154
Dureza de calcio (mg/L CaCO ₃)	36	255	90
Dureza de magnesio (mg/L CaCO ₃)	13	168	65
Alcalinidad total (mg/L CaCO ₃)	20	308	144
Cloruros (mg/L)	10	160	91
Sólidos suspendidos (mg/L)	1	17	4
Sólidos sedimentables (ml/L)	0	Trazas	0
Conductividad (mS/cm)	0.3	2	0.8
Demanda química de oxígeno (DQO) (mg/L)	5	59	24
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO) (mg/L)	1	13	4
Sílice (mg/L c/SiO ₂)	12	87	45
Turbidez (NTU)	0.3	19	3
Color total (Unidades Pt/Co)	1	67	15
Fósforo total como fosfatos (mg/L)	1	15	1
Nitrógeno orgánico (mg/L)	2	10	4.9

Entre los beneficios que se han obtenido con la construcción de esa planta son los siguientes:

- Utilización de agua más económica, que la de la red de agua potable, para los siguientes usos: Torres de enfriamiento, calderas de baja presión, construcción, servicios generales, agua contra incendio, lavado de naves industriales y equipos, riego de áreas verdes, agricultura, llenado de lagos artificiales, recarga de acuíferos.
- Servicio ininterrumpido, a los usuarios, de agua residual tratada las 24 horas del día, los 365 días del año en entrega por tubería y/o camiones de almacenamiento.
- Seguridad en el suministro de agua con la cantidad y calidad adecuada.

El proyecto de ampliación de la red a futuro, contempla la construcción de más de 100 kilómetros de tubería, para garantizar el abasto ininterrumpido de agua residual tratada a los usuarios de los municipios colindantes Tlanepantla, Tultitlán, Cuautitlán Izcalli y Cuautitlán México, entre otros.

1.4.3 Planta de tratamiento de agua residual en South Lake Tahoe, California (Nalco, 1989 y Asano, 1998)

Un sistema de carbón activado ha estado operando en la planta de aguas residuales de South Lake Tahoe, California desde 1968, como parte de un sistema pulidor posterior a un tratamiento convencional de lodos activados.

El sistema de adsorción, que trata $0.33 \text{ m}^3/\text{s}$ (7.5 mgd), es una columna empacada de flujo ascendente cuyo lecho tiene una profundidad total de 4.2 m y un tiempo de residencia de alrededor de 20 minutos. Con este sistema, en la Tabla 1.4 se indica la calidad del agua en las diferentes etapas del tratamiento.

En la operación de este sistema, se regeneran aproximadamente 90 kg de carbón por cada $3,785 \text{ m}^3$ (millón de galones) de agua tratada. El material orgánico removido corresponde a una carga de carbón de 0.4 kg como DQO por kg de carbón regenerado (0.4 lb DQO/lb CAG). El carbón activado para la remoción orgánica es también importante en el tratamiento industrial de desecho. El carbón es capaz de remover muchos materiales orgánicos que no

son biodegradables, como en las aguas de desecho de una refinería. La planta tiene sus propias instalaciones completas, incluyendo los hornos de regeneración.

Tabla 1.4. Calidad del agua en diversas etapas del tratamiento en South Lake Tahoe (Nalco, 1989)

Parámetro de calidad	de Agua de desecho cruda	Efluente					
		Primario	Secundario	Clarificador químico	Filtro	Carbón	Cloración final
DBO (mg/L)	140	100	30		3	1	0.7
DQO (mg/L)	280	220	70		25	10	10
SST (mg/L)	230	100	26	10	0	0	0
Turbidez (UTJ)	250	150	15	10	0.3	0.3	0.3
SAAM (mg/L)	7	6	2.0		0.5	0.10	0.10
Fósforo (mg/L)	12	9	6	0.7	0.10	0.10	0.10
Coliformes (NMP/100mL)	50	15	2.5		50	50	<2.0
	millones	millones	millones				

1.4.4 Planta de tratamiento de agua residual en Tampa, Florida (Asano, 1998)

Se reconoce que la calidad del efluente de la planta de tratamiento de aguas residuales de Hookers Point, de la Ciudad de Tampa, Florida, es una de las más altas del estado. La planta descarga a la bahía de Hillsboroug y cumple con los límites permitidos de descarga mostrados en la tabla 1.5 para proteger la calidad del agua de la bahía. Además, en la tabla 1.5, se indica la calidad del agua promedio anual en influente y en el efluente de la planta, además de la calidad permitida de descarga.

La planta trata 2.63 m³/s (60 mgd) de agua residual y cuenta con el siguiente tren de tratamiento:

- Pretratamiento

- Sistema de lodos activados con inyección de oxígeno puro con etapas de nitrificación y desnitrificación.
- Aeración posterior a la etapa de tratamiento secundario
- Recarbonatación
- Filtración
- Adsorción con carbón activado granular
- Ozonación

Tabla 1.5. Promedio anual de la calidad del agua de tratamiento en Tampa, Florida (Asano, 1998)

Parámetros	Influyente	Efluente	Limite permitido
DBO ₅ = 13 mg/L	255 mg/L	5 mg/L	13 mg/L
SST = 15 mg/L	180 mg/L	3 mg/L	15 mg/L
Nitrógeno total = 5 mg/L	27.5 mg/L	2.8 mg/L	5 mg/L
Fósforo total = 7.5 mg/L	8.0 mg/L	5.0 mg/L	7.5 mg/L
Coliformes fecales < 22 /100 mL		1.6 / 100 mL	200 / 100 mL
Cloro residual total = 0.5 mg/L		0.9 mg/L	0.5 mg/L
pH		6.9	
Alcalinidad		224 mg/L	
COT		15.3 mg/L	

Las autoridades, basadas en las proyecciones futuras de abastecimiento de agua potable y en la alta calidad del efluente de la planta de Hookers Point, investigan el posible reuso indirecto de agua de la planta, a través del abastecimiento del Río Hillsborough, durante las épocas de estiaje.

Con base en lo visto en los casos de estudio el tren de tratamiento de aguas residuales que se siguió en el estudio experimental fue similar al de la planta de tratamiento de Niagara Falls.

1.5 GENERALIDADES DEL PROCESO DE ADSORCIÓN Y BIOADSORCIÓN

El proceso de adsorción no es ciertamente nada nuevo. Una revisión técnica histórica revela que por el año 1500 antes de Cristo, el proceso de adsorción fue utilizado para purificar medicinas y el carbón vegetal fue para los egipcios y la civilización romana, una medida reconocida para la purificación. Durante el siglo XVIII los comerciantes fueron los primeros en usar barriles con carbón para preservar el agua para beber. Hoy, literalmente cientos de municipios e industrias utilizan la adsorción con carbón activado para tratar aguas y aguas residuales a lo largo del mundo (Scott, 1993).

1.5.1 Definición

La adsorción es el proceso mediante el cual las moléculas de los fluidos (material adsorbible) se adhieren a la superficie de una fase sólida, denominada material adsorbente, por fuerzas químicas o físicas (o una combinación de ambas). El material adsorbente más ampliamente usado es el carbón activado (Cheremisinoff, 1993).

Tradicionalmente, la adsorción se clasifica como física o química. La adsorción física es primordialmente debida a las fuerzas de van de Waals y su ocurrencia es reversible. Cuando las fuerzas de atracción molecular entre el soluto y el adsorbente son más grandes que las fuerzas de atracción entre el soluto y el solvente, el soluto va a ser adsorbido sobre la superficie del adsorbente. Un ejemplo de la adsorción física es la adsorción de plaguicidas con carbón activado. En la adsorción química, una reacción química ocurre entre el sólido y el soluto adsorbido, y la reacción es usualmente irreversible. La adsorción química es raramente usada en la ingeniería ambiental (Reynolds y Richards, 1994).

1.5.2 Mecanismo

El mecanismo del proceso de adsorción ha sido descrito por varios autores, entre ellos, Weber y Smith (1987) que proponen que el proceso de adsorción se lleva a cabo en cuatro etapas importantes, tres de transferencia y una de fijación. Estas se describen a continuación:

(1) Movimiento del soluto del seno de la solución a la película líquida o capa límite que rodea al adsorbente sólido, (2) difusión del soluto a través de la capa líquida, (3) difusión del soluto al interior, a través de los poros o capilaridades, del adsorbente sólido, y (4) la adsorción del soluto sobre las paredes capilares de la superficie. El paso (2) es frecuentemente llamado difusión de la película y el paso (3) es usualmente denominado difusión de poro.

Ha sido demostrado que la difusión dentro del poro es generalmente la etapa limitante y, en algunos casos, la difusión a través de la capa líquida; por lo tanto, partículas más pequeñas de carbón exhiben velocidades rápidas de adsorción pero tienen la desventaja de presentar un incremento en la caída de presión cuando se utilizan columnas empacadas de adsorción. Las partículas más grandes pueden tener la misma, e incluso más alta capacidad de adsorción, si se extiende el tiempo de contacto, de este modo se compensa el efecto de las bajas velocidades de adsorción (Scott, 1993).

1.5.3 Parámetros de influencia

Las características y condiciones a continuación descritas pueden afectar la capacidad y velocidad de adsorción (Cruz, 1988; Delthorne, 1986):

- Características fisicoquímicas del agente adsorbente
- Características del agente adsorbible
- Características de la fase líquida

1.5.3.1 Características fisicoquímicas del adsorbente

Tamaño de poro

El carbón exhibe dos distintas estructuras cristalinas (1) capas ordenadas y paralelas, tales como el grafito o el diamante o (2) un patrón aleatorio de eslabones cruzados, los cuales dan propiedades de fortaleza y alta porosidad. La distribución del tamaño de estos poros llega a ser un criterio importante en la selección de un carbón activado ya que, dependiendo de este factor, se pueden atrapar moléculas de menor o mayor tamaño (ACS, 2001).

Se pueden distinguir tres tipos de poro en carbón activado (Casey, 1997):

1. Microporos ($r_p < 1 \text{ nm}$)

2. Mesoporos ($1 \text{ nm} < r_p < 25 \text{ nm}$)

3. Macroporos ($25 \text{ nm} < r_p$)

donde r_p es el tamaño de poro.

El mayor porcentaje del área superficial se deriva de los microporos y de las regiones porosas transitorias de diámetro mediano. Se ha descubierto que, en el caso de fases líquidas y gaseosas, los microporos son más efectivos para atrapar moléculas pequeñas. El tamaño de mesoporo se ajusta mejor a la adsorción de especies moleculares más grandes, como por ejemplo, las moléculas que dan color.

La materia prima de un carbón activado juega un papel importante al determinar la capacidad del producto final para adsorber ciertas especies moleculares. Los carbones activados derivados de la cáscara de coco muestran un predominio en microporos, mientras que los carbones activados derivados del carbón mineral tienen un mayor intervalo de mesoporos. Cuando se utilizan la turba o la madera como materia prima se logra la conversión de una estructura macroporosa extensa (ACS, 2001).

La distribución correcta de los tamaños de los poros es necesaria para facilitar el proceso de adsorción proveyendo sitios de adsorción, poros finos y canales apropiados para el transporte del agente adsorbible.

Área superficial

Para los carbones con predominio de microporos, el área superficial interna es increíblemente elevada. Muchos carbones activados tienen áreas internas que van de los 500 a los 2,000 metros cuadrados por gramo y es esta enorme área la que les permite ser agentes adsorbentes efectivos. Dicho en otras palabras, sólo 454 g (1 lb) de carbón activado de 950 m^2/g tiene un área superficial equivalente a 100 canchas de fútbol americano. Dependiendo de su tamaño, todos los compuestos orgánicos serán adsorbidos selectivamente en los poros del carbón activado. El área de intercambio está ligada al grado de activación del carbón.

Dureza

La dureza de las partículas del carbón activado es un factor importante en la eficiencia del proceso de adsorción y se puede medir con el llamado número de abrasión. Este parámetro muestra la medida de la tendencia a resistir la abrasión. Ésta es una consideración importante para el sistema de retrolavado y el manejo del carbón, ya que si la partícula del carbón no resiste a la abrasión durante el retrolavado y la regeneración, se pierde una cantidad importante de carbón en el sistema; además, las partículas finas del carbón pueden causar problemas en el funcionamiento del lecho y la frecuencia de retrolavado será más elevada.

Composición química de la superficie

Las propiedades de adsorción del carbón activado no se determinan únicamente por la adsorción del poro del carbón activado, sino que se deben también a las propiedades químicas de la superficie interna. Sobre la superficie del carbón se encuentran presentes elementos no carbonosos. La naturaleza específica de estos compuestos no carbonosos se determina por el material precursor y el proceso de activación. También pueden encontrarse en la superficie del carbón compuestos complejos de oxígeno e hidrógeno. La presencia de grupos funcionales tensoactivos, que contienen oxígeno, pueden aumentar la velocidad de adsorción aunque reducen la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos (Gaid, 1981).

1.5.3.2 Características del material adsorbible

La *estructura molecular* es importante ya que los componentes ramificados son menos adsorbibles que los lineales.

Masa molecular: Si la masa molar es alta es más adsorbible.

Polaridad: Si la molécula es no polar es mejor adsorbida.

Solubilidad: La eficiencia de adsorción aumenta cuando la solubilidad del contaminante disminuye y viceversa.

Ionización: Las moléculas no disociables son más adsorbibles.

1.5.3.3 Características de la fase

Algunas condiciones de operación y diseño que afectan la adsorción son:

Concentración del material adsorbible: La capacidad de adsorción es proporcional a la concentración del material adsorbible, debido a que concentraciones altas proveen fuerzas impulsoras de mayor magnitud para el proceso de adsorción.

Adsorción competitiva: Cuando existen multicompuestos en el interior de la solución, no todos los compuestos se eliminan con la misma velocidad de adsorción; por lo tanto, se tienen que proporcionar las condiciones adecuadas para eliminar el compuesto que interese eliminar.

Valor de pH: Existe menor capacidad de adsorción a valores de pH ácidos porque aumenta la solubilidad del agente adsorbible.

Temperatura: La eficiencia de la adsorción aumenta cuando la temperatura disminuye.

1.5.4 Modelos de equilibrio en reactor discontinuo

1.5.4.1 Cinética

En el proceso de adsorción se deben considerar dos aspectos importantes: La cinética y el equilibrio. El primero da idea del tiempo de contacto necesario entre el adsorbente y la solución; el segundo, la capacidad del adsorbente, que es una medida de su vida útil. Desde el punto de vista técnico es mejor utilizar partículas pequeñas porque presentan mayor área. Desde el punto de vista económico, es mejor tener partículas grandes debido a la reducción del costo por pérdidas de material y de presión (Keller, 1995).

Se denomina cinética de adsorción a la velocidad de acercamiento de las moléculas de la solución hasta la superficie interna del adsorbente para lograr el equilibrio (Sontheimer *et al.*, 1988). El desarrollo de los modelos matemáticos, los cuales describen la cinética de

adsorción, se derivan de las expresiones de velocidad de transferencia de masa y de balances de masa para un reactor dado, y se basan en las siguientes suposiciones (Sontheimer *et al.*, 1988):

- ◆ La adsorción ocurre bajo condiciones de temperatura constante y es un proceso completamente reversible.
- ◆ La difusión es el proceso que explica el mecanismo de transferencia de masa dentro del material adsorbente.
- ◆ Es mucho más rápida la velocidad de unión del material adsorbible hacia la superficie del material adsorbente que la velocidad de difusión.
- ◆ El material adsorbente es esférico e isotrópico.
- ◆ El volumen de la solución que se encuentra cercano a una partícula de adsorbente está completamente mezclado.

1.5.4.2 Isotermas

Las isotermas de adsorción relacionan la cantidad adsorbida por unidad de adsorbente con la concentración del material adsorbible en el equilibrio a una temperatura constante. Las isotermas permiten determinar la "adsorbabilidad" de los compuestos y la determinación de la capacidad de adsorción del carbón (Ramírez-Zamora *et al.*, 1999).

Existen varios modelos de isotermas, pero los más comunes son los de Freundlich y Langmuir.

Isotermas de Freundlich (1906)

Cuando se colocan partículas de carbón activado en una solución que contiene un soluto orgánico y la mezcla se agita durante un tiempo de contacto adecuado, ocurre la adsorción del soluto. La concentración del soluto va a decrecer de una concentración inicial, C_0 , a un valor de equilibrio, C_e , si se proporciona el tiempo de contacto necesario. Usualmente, el equilibrio se alcanza en unas cuantas horas. Empleando una serie de pruebas, es posible obtener una relación entre la concentración de equilibrio (C_e) y la cantidad de sustancias orgánicas adsorbidas (x) por unidad de masa de carbón activado (m).

La isoterma de Freundlich es una isoterma empírica, la cual se aplica normalmente para describir la adsorción del carbón de compuestos orgánicos de una solución líquida en sistema de soluto simple. Se desarrolló sobre bases empíricas y supone una adsorción física, la falta de asociación de moléculas después de su adsorción y que la superficie del adsorbente es heterogénea. Puede ser descrita como sigue:

$$\frac{x}{m} = q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (1-1)$$

La forma logarítmica o lineal es:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1-2)$$

donde

- q_e es la capacidad de adsorción del adsorbente al equilibrio (mg/g)
- C_e es la concentración del material adsorbible libre al equilibrio (mg/L)
- K_f relaciona la "adsorbabilidad" del contaminante y es la constante de capacidad de adsorción (mg/g)(L/mg)^{1/n}
- $1/n$ el cociente $1/n$ refleja la facilidad o dificultad que tiene el carbón para remover un compuesto de una solución (no tiene unidades)

Cuando x/m o q_e , que representa la concentración en la fase líquida, es confrontada con C_e , que representa la concentración en la fase sólida, y graficada en papel log/log, la curva dibujada es generalmente lineal obteniéndose así una adsorción isotérmica. La pendiente de la línea va a ser $1/n$ y, una vez que el valor de $1/n$ es conocido, el valor de K_f puede ser determinado.

Uno de los aspectos más importantes de la isoterma de Freundlich, con relación a la factibilidad de usar el carbón, es el valor de n y el valor de q_e , cuando $C_e = C_0$. El valor de n es el mismo, cualquiera que sean las unidades usadas para expresar la concentración en el equilibrio. Sin embargo, la constante K_f fluctúa con diferentes unidades empleadas para la concentración al equilibrio.

Isotermas de Langmuir (1918)

Otra isoterma, la cual va a representar frecuentemente el equilibrio de adsorción, es la de Langmuir. Se representa de la forma siguiente:

$$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e} \quad (1-3)$$

y este modelo se puede presentar de manera lineal en dos formas:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m C_e} \quad \text{Forma I} \quad (1-4) \quad \quad \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{Forma II} \quad (1-5)$$

Las ecuaciones anteriores son las formas lineales de la isoterma de Langmuir, donde:

- q_e es la masa de soluto adsorbido en el equilibrio por peso unitario de adsorbente (mg/g)
- C_e es la concentración del material adsorbible libre en el equilibrio (mg/L)
- q_m capacidad máxima de adsorción (mg/g)
- b constante = relación entre las velocidades de adsorción y desorción
- q_m y b son calculadas por regresión lineal.

La isoterma de Langmuir se derivó suponiendo que: 1) hay un área limitada para la adsorción, 2) el soluto adsorbido sobre la superficie del adsorbente es sólo una capa monomolecular, 3) la adsorción es reversible y se alcanza una condición de equilibrio. Cuando el adsorbente es colocado en solución, el soluto es adsorbido; la desorción también ocurre, pero la velocidad de adsorción es más grande que la velocidad de desorción. Finalmente, la condición de equilibrio es lograda cuando la velocidad de adsorción es equivalente a la velocidad de desorción. La isoterma de Freundlich es válida para un intervalo ilimitado de concentraciones en el soluto.

1.5.5 Modelación de los procesos en un reactor continuo

La curva de ruptura de una columna de adsorción muestra, en el eje de las ordenadas, la concentración de soluto en el efluente contra el tiempo de funcionamiento o volumen de

agua filtrada entre volumen de carbón, en el eje de las abscisas. La curva de ruptura puede construirse a partir de datos obtenidos de una columna de tamaño real o a escala.

El área longitudinal de la columna en la cual la adsorción ocurre se denomina zona de adsorción, Z_s . En esta zona, el soluto es transferido del líquido a la fase sólida. Frecuentemente, la zona de adsorción se denomina zona de transferencia de masa (ZTM). Por arriba de esta zona el soluto en la fase líquida está en equilibrio con la fase sólida adsorbida sobre la superficie y la concentración del soluto es la concentración C_0 . La longitud de la ZTM se puede definir como L_{MTZ} = profundidad del lecho, ésta llega a ser L_{CRIT} o profundidad del lecho mínima teórica necesaria para obtener la remoción deseada (US Army Corps of Engineers, 2001).

La concentración de ruptura permisible, C_a , se define como el 5% de C_0 . La concentración permisible no necesariamente tiene que ser ese valor, aunque 5% es el que se usa más comúnmente. Esta concentración indica que el adsorbente tiene que ser retrolavado o regenerado. La capacidad de adsorción de la columna puede ser considerada como agotada cuando la concentración en el efluente del material adsorbible es igual a 95-100% ($C = 0.95$ de C_0).

1.5.5.1 Pruebas rápidas para el escalamiento de columnas de adsorción en minicolumnas (PRECAM)

Para evaluar los fenómenos de adsorción pueden realizarse las llamadas pruebas rápidas para el escalamiento de columnas de adsorción en minicolumnas o PRECAM (RSSCT, por sus siglas en inglés, Rapid Small Scale Column Tests), que se realizan en el laboratorio en flujo continuo. Las tres principales ventajas que resultan de la ejecución de este tipo de pruebas, sobre otras de tipo experimental, son: (1) Una prueba tipo PRECAM puede ser concretada en menor tiempo que un estudio piloto, (2) a diferencia de los modelos matemáticos, no es necesario realizar los estudios de isotermas o de cinética para obtener una predicción del comportamiento de la columna de tamaño real, (3) además, sólo se requiere un volumen de agua muy pequeño para llevar a cabo la prueba, el cual puede ser transportado a un laboratorio central para su evaluación (Crittenden *et al.*, 1987).

Usando semejanzas con las columnas de tamaño real, se han utilizado modelos matemáticos para escalar adsorbedores de tamaño real a partir de pequeñas columnas,

seleccionando el tamaño de partícula adecuado, la carga hidráulica y el tiempo de contacto de lecho vacío o TCLV (EBCT, por sus siglas en inglés) del adsorbedor a pequeña escala. La curva de ruptura del efluente de la prueba tipo PRECAM tiene que ser similar a la de la columna de tamaño real (Lee-Henke, 1997).

La aplicación de las ecuaciones de escalamiento de las pruebas tipo PRECAM requiere que sean equivalentes los parámetros adimensionales de transferencia de masa de los dos tipos de columnas. Los parámetros adimensionales de interés incluyen el parámetro de distribución del soluto (D_g), la difusión en la superficie de los módulos (E_d), el número de Stanton (S_t), y el número de Reynolds (R_e). Estableciendo los parámetros adimensionales de la PRECAM iguales a los de la columna real, se pueden determinar las relaciones entre las variables importantes de diseño (Crittenden *et al.*, 1987). El parámetro de distribución del soluto (D_g) describe la capacidad de adsorción relativa de un compuesto químico al equilibrio con respecto a la concentración del influente y se define por la siguiente ecuación:

$$D_g = \frac{\rho_a q_e (1 - \varepsilon)}{\varepsilon C_o} \quad (1-6)$$

donde:

ρ_a = densidad aparente del CAG (g/cm^3)

q_e = carga de contaminantes al equilibrio de Freundlich sobre el adsorbente (mg/g CAG)

ε = porosidad del lecho empacado

C_o = concentración del compuesto químico en el influente (mg/L)

La difusión en la superficie de los módulos (E_d) es una relación de la transferencia de masa en el CAG a la velocidad de paso por la columna. La ecuación que describe E_d se muestra abajo. Cuando la difusión controla la velocidad de adsorción, E_d relaciona la longitud de la zona de transferencia de masa con la longitud total de la columna.

$$E_d = \frac{D_s D_g \tau}{R^2} \quad (1-7)$$

donde:

D_s = coeficiente de difusión de superficie (cm^2/s)

D_g = parámetro de distribución del soluto

τ = tiempo de contacto de lecho empacado (min)

R = radio de la columna de CAG (cm)

El número de Stanton (S_t) es una relación de la transferencia de masa de la película líquida con respecto a la velocidad de paso por la columna. Si el transporte de la película líquida controla la velocidad de adsorción, S_t relaciona la longitud de la zona de transferencia de masa con la longitud total de la columna. El número de Stanton está definido por la siguiente ecuación:

$$S_t = \frac{k_t \tau (1 - \varepsilon)}{\varepsilon R} \quad (1-8)$$

donde:

k_t = coeficiente de transferencia de la película líquida (cm^2/s)

τ = tiempo de contacto de lecho empacado (min)

ε = porosidad del lecho empacado

R = radio de la columna de CAG (cm)

El número de Reynolds (R_e) describe el régimen de flujo que existe en la columna CAG como una relación de las fuerzas de inercia con las de viscosidad y se define por la siguiente ecuación:

$$R_e = \frac{2Rv_s}{\nu} \quad (1-9)$$

donde:

v_s = velocidad (cm/s)

R = radio de la columna de CAG (cm)

ν = viscosidad cinemática (cm^2/s)

Para igualar la difusión, debida a la transferencia de masa entre partículas, la difusión en la superficie de los módulos, E_d , de la columna a pequeña escala, se iguala a la de la columna de tamaño real. Esto produce una relación entre los valores del TCLV de las dos columnas como se muestra a continuación. Esta relación incorpora la posible dependencia de la difusión entre partículas en el tamaño de partícula del CAG con la variable X.

$$\frac{TCLV_{Sc}}{TCLV_{Lc}} = \left(\frac{R_{Sc}}{R_{Lc}} \right)^{2-X} = \frac{t_{Sc}}{t_{Lc}} \quad (1-10)$$

donde:

$TCLV_{sc}$ = tiempo de contacto de lecho vacío de la columna de tamaño real

$TCLV_{LC}$ = tiempo de contacto de lecho vacío de la columna a pequeña escala

R_{sc}, R_{LC} = radio de partícula del carbón activado granular, CAG, de las columnas pequeña y de tamaño real (cm)

t_{sc}, t_{LC} = tiempo transcurrido para llevar a cabo la prueba para las columnas pequeña y de tamaño real (min)

$X = 0$, cuando no hay dependencia de la difusión entre partículas con el tamaño de la partícula; 1 , para dependencia lineal de la difusión entre partículas con el tamaño de la partícula.

Las relaciones que existen entre la carga hidráulica con cada columna están determinadas por las ecuaciones de los números de Stanton y Reynolds para los dos tipos de columna. La ecuación que relaciona la carga hidráulica para cada columna se muestra a continuación:

$$\frac{V_{sc}}{V_{LC}} = \frac{R_{sc}}{R_{LC}} \quad (1-11)$$

donde

V_{sc}, V_{LC} = carga hidráulica de las columnas pequeña y de tamaño real (L/min cm²)

R_{sc}, R_{LC} = radio de partícula del carbón activado granular, CAG, de las columnas pequeña y de tamaño real (cm)

Si se aplica esta relación para diseñar una prueba tipo PRECAM usando la relación de difusión proporcional ($X=1$), una columna igual en longitud a la columna de tamaño real debe funcionar, pero ésta producirá una caída de presión inaceptable. La solución propuesta para este problema fue desarrollada por Crittenden *et al.* (1987) con la siguiente ecuación.

$$\frac{V_{sc}}{V_{LC}} = \frac{R_{sc}}{R_{LC}} * \frac{Re_{sc, min}}{Re_{LC}} \quad (1-12)$$

donde

V_{sc}, V_{LC} = carga hidráulica de las columnas pequeña y de tamaño real (L/min cm²)

R_{sc}, R_{LC} = radio de partícula del carbón activado granular, CAG, de las columnas pequeña y de tamaño real (cm)

$Re_{sc, min}$ = Re mínimo aplicado a la pequeña columna

$Re_{LC} = Re$ aplicado a la columna de tamaño real

En la ecuación anterior, el Re de la columna pequeña decrece, así que la longitud de la columna también decrece. Dado que la resistencia al transporte en la película líquida es generalmente una fracción del mecanismo total de difusión en la zona de transferencia de masa, la reducción del Re no presentará ningún problema. Crittenden *et al.* (1987) sugieren valores para $Re_{sc, min}$ de 0.13, 0.05, 0.03, y 0.023 para compuestos orgánicos con masas moleculares de 100-300, 1000, 5000, y 10000, respectivamente.

Aunque la reducción del número de Re fue formulada para una difusión proporcional, si el flujo y el volumen de agua tratada son demasiado grandes para una prueba tipo PRECAM, diseñada con una constante de difusión y con números de Re iguales, se podría aplicar el mismo razonamiento para reducir el número de Re en pruebas de constantes de difusividad (Speitel, 2000).

Basada en el procedimiento de la ecuación, la única información que se necesita para diseñar la prueba tipo PRECAM es el TCLV de la columna real, el radio partícula de CAG y la carga hidráulica. Otros parámetros operacionales incluyen el gasto aplicado a la columna pequeña (Q_{sc}), la masa de CAG usada durante una prueba tipo PRECAM y la longitud de la columna; que pueden determinarse a partir de las siguientes ecuaciones:

$$Q_{sc} = A * V_{sc} \quad (1-13)$$

donde:

Q_{sc} = velocidad de flujo de la columna pequeña (mL/min)

A = sección transversal de la columna pequeña (cm²)

V_{sc} = carga hidráulica de la columna pequeña (cm/min)

y

$$M_{sc} = EBCT_{sc} * Q_{sc} * \rho_b \quad (1-14)$$

donde:

M_{sc} = masa de CAG de la columna pequeña (g)

$TCLV_{sc}$ = tiempo de contacto del lecho vacío de la columna pequeña (min)

Q_{sc} = flujo de la columna pequeña (mL/min)

ρ_b = densidad del grueso del CAG de la columna de tamaño real (g/cm³)

$$L_{SC} = V_{SC} * EBCT_{SC} \quad (1-15)$$

donde:

L_{SC} = longitud de la columna pequeña (cm)

V_{SC} = carga hidráulica de la columna pequeña (cm/min)

$TCLV_{SC}$ = tiempo de contacto del lecho vacío de la columna pequeña (min)

El tiempo y el volumen de agua que se requieren para el agotamiento de la prueba tipo PRECAM se pueden estimar, si se conocen los parámetros de los compuestos simples de las pruebas de isotermas:

$$t_{SC} = \varepsilon * (D_g + 1) * EBCT_{SC} \quad (1-16)$$

donde:

t_{SC} = tiempo de agotamiento de la columna pequeña (min)

ε = porosidad

D_g = parámetro de distribución del soluto

$TCLV_{SC}$ = tiempo de contacto del lecho vacío de la columna pequeña (min)

y

$$Vol_{SC} = Q_{SC} * t_{SC} \quad (1-17)$$

donde:

Vol_{SC} = volumen de agua para agotar la columna pequeña (mL)

Q_{SC} = flujo de la columna pequeña (mL/min)

t_{SC} = tiempo de agotamiento de la columna pequeña (min)

1.5.6 Caracterización y dosificación de la biomasa sobre materiales adsorbentes

Alrededor de los años 30 del siglo XX, las columnas de CAG se usaron para el tratamiento de aguas residuales industriales específicas. El único interés, sin embargo, estaba en las características de adsorción del carbón. Se atrajo cierto interés a los fenómenos biológicos sólo cuando Joyce y Suttentick en 1963 encontraron, durante ciertos experimentos con aguas residuales pretratadas, que se podía obtener una mayor eficiencia sin la reactivación del carbón (regeneración), debido a la actividad biológica (McGuire y Suffet, 1983). Con los experimentos de Weber (1970) se llegó a la conclusión de que la reducción de carbón orgánico total (COT) no era posible de lograr sólo por la adsorción sino por la actividad biológica que existía dentro de las columnas. Miller *et al* (1980) proponen el término

desarrollo biológico sobre carbón activado biológico (CAB). aunque hoy en día es conocido como adsorción sobre carbón activado asistido biológicamente. ACAAB.

La biodegradación, que se presenta en el carbón activado, es un proceso en el cual los compuestos orgánicos adsorbidos son oxidados a compuestos más simples por medio de la acción de los microorganismos. De este modo se renueva la superficie del carbón para una nueva adsorción. Es difícil conocer con exactitud la fracción removida por adsorción o por biodegradación, debido a que en el transcurso de la biodegradación la "adsorbabilidad" del sustrato puede cambiar. Además, la adsorción puede remover productos de la actividad biológica o remover sustrato biodegradable de la solución. El máximo alcance posible de la biodegradación está en función del tipo de carbón activado y del tipo de compuesto adsorbido.

El desarrollo sobre la superficie del carbón se da cuando las bacterias están presentes originalmente en la fase líquida y alcanzan la superficie del carbón porque se depositan en él. Después, el lecho de carbón recibe periódicamente un retrolavado para remover el exceso de bio-película desarrollada. Los residuos de bio-película que quedan en la superficie del carbón, después del retrolavado, son la cantidad de bacterias presentes en la superficie del carbón (McGuire y Suffet, 1980).

A pesar de que la utilización de columnas de carbón activado granular (CAG) generalmente no es muy utilizada como segunda etapa del tratamiento de aguas residuales, se ha demostrado que puede ser muy útil cuando se desean eliminar ciertos compuestos como los coloridos, los que pueden medirse como DQO, COT o como toxicidad acuática, sobre todo, cuando se combina con otras tecnologías, tales como la preoxidación con ozono, debido a que ésta puede tener influencia fuerte sobre la biodegradabilidad de sustancias presentes en el agua residual.

La biomasa requiere nutrientes como el nitrógeno, fósforo y trazas de otros micronutrientes (Mn, Cu, Zn, Fe, etc.) a fin de metabolizar los compuestos orgánicos adsorbidos. Cuando estos compuestos no son recalcitrantes, pueden ser suficientes los nutrientes que aporta la misma agua residual; por el contrario, será imperativo adicionar los nutrientes necesarios para lograr las dos fases del metabolismo de las bacterias (catabolismo y anabolismo).

El desarrollo de los microorganismos puede detectarse por un análisis total de las células, mediante observaciones hechas en un microscopio electrónico de barrido, por la medición de oxígeno consumido o mediante la medición de la turbiedad (Wuhrmann *et al.*, 1977).

1.5.7 Carbón activado como principal agente adsorbente

1.5.7.1 Introducción

El carbón puede existir en diferentes formas: en estructuras cristalinas o amorfas. Los diamantes y el grafito son las formas en que mejor se conoce el carbón y sus usos son bien conocidos y documentados. Las formas amorfas incluyen al carbón negro, las fibras de carbón y los carbones porosos. Todos ellos se obtienen al calentar o quemar, bajo condiciones controladas, materiales carbonosos tales como el carbón, las cáscaras de coco, la madera, la turba, el lignito y el petróleo. El material carbónico es generalmente sólido y de origen natural (ACS, 2001).

Los carbones porosos se obtienen como un residuo después de extraer los compuestos volátiles de los materiales carbónicos mediante un proceso térmico o de calcinación en ausencia de aire. Los productos más importantes son el coque y el carbón vegetal o animal y las industrias de hierro y acero los utilizan en grandes cantidades. El carbón vegetal o animal provee la materia prima para el carbón activado.

La diferencia entre las características de cada carbón está en su estructura y en sus propiedades físicas y químicas. La aplicación específica de cada carbón activado depende del origen y del tipo de proceso utilizado para su activación (ver Tabla 1.6).

Los carbones bituminosos son los que eligen preferentemente los usuarios de carbón activado granular (CAG) para aguas y aguas residuales debido a su alta resistencia a la abrasión y su buena y balanceada distribución de tamaño de poro para adsorber una amplia variedad de especies orgánicas disueltas (Scott, 1993).

Tabla 1.6. Propiedades de carbones activados fabricados a partir de diferentes materiales (Scott, 1993)

Materia prima	Número típico de abrasión	Superficie : boca (m ² /g)	Tamaños de poro dominantes
Cáscara de coco	90 - 95	1100 - 1200	< 100 A (fase gaseosa)
Carbón bituminoso	75 - 85	1000 - 1200	10 - 10000 A
Carbones sub-bituminosos	65 - 80	1000 - 1200	10 - 10000 A
Carbón lignítico	40 - 60	600 - 800	10 - 1000 A
Madera	30 - 40	800 - 1100	1000 - 100,000 A

1.5.7.2 Activación

Es la capacidad de desarrollar propiedades específicas que proporcionan al carbón la capacidad de adsorber, es decir, se promueve la formación de centros activos que dependen del tipo de agente activante y la temperatura de activación. La activación puede ser física o química. Para realizar la activación se pueden utilizar algunos activantes como: Dióxido de carbono, nitrógeno, hidrógeno, oxígeno, vapor de agua, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, hidróxido de sodio y cloruro de zinc entre otros (Ramírez Zamora *et al*, 2000a). La temperatura de activación no debe de pasar de 100 - 150°C ya que se observa un cambio en la estructura y configuración del carbón.

El carbón vegetal o animal necesita un tratamiento más amplio con el fin de desarrollar la extensa estructura porosa interna que caracteriza al carbón activado. La capacidad de adsorción se determina en gran parte por el grado de desarrollo de la estructura porosa interna, así como por la naturaleza de la superficie química del carbón (ácida o alcalina). A pesar de que el carbón activado se puede preparar de una gran cantidad de materiales, es común utilizar la cáscara de coco, la madera, el carbón y la turba en la producción comercial.

El método más común de activación del carbón es por medio de vapor, que se realiza en dos etapas. Primero el material se carboniza en un producto intermedio, cuyos poros son demasiado pequeños o demasiado contraídos como para que sean un adsorbente útil. El agrandar la estructura porosa, para producir un área superficial interna accesible, se logra al

producir una reacción del producto carbonizado con vapor a una temperatura entre los 800 y los 1000°C. La reacción ocurre en todas las superficies internas del carbón y, por lo tanto, aumenta el tamaño del poro. El control de la temperatura es crítico. Si la temperatura es inferior a 800°C, la velocidad de la reacción es demasiado lenta, por lo que es poco económico (el costo de energía para abrir la estructura del poro aumenta mientras que el rendimiento descende). La reacción es corrosiva cuando supera los 1000°C, concentrándose en las capas externas de las partículas del carbón reduciendo el tamaño de cada partícula y dejando el interior inactivo (ACS, 2001).

El control del proceso de activación del vapor permite que el tamaño del poro se altere para ajustarse a una amplia gama de aplicaciones específicas. Para la adsorción de las moléculas más pequeñas en las soluciones líquidas, por ejemplo, la purificación de agua, la estructura del poro obviamente no tiene que agrandarse tanto como para la adsorción de moléculas de mayor tamaño.

Otro método bastante empleado es el siguiente: Secado de la materia prima a 170°C, carbonización lenta de 160 a 600°C en ausencia de oxígeno, seguida de eliminación por vapor de agua 750-900°C, activación con vapor de agua a 950°C (Ramírez-Zamora *et al.* 2000a).

El carbón activado se puede producir en polvo para fase líquida; en gránulos, en pellets y/o esferas para fase líquida o gaseosa. Se utilizan hornos de fundición o rotatorios o verticales dependiendo de las preferencias individuales de cada fabricante.

1.5.7.3 Métodos de caracterización

A todo producto industrial se le evalúan sus diversas propiedades a través de métodos analíticos que han sido normalizados por diversas asociaciones. Con el objeto de comparar las especificaciones de los diferentes carbones se les aplican las siguientes técnicas.

Índice de azul de metileno

El azul de metileno es un colorante aromático de tamaño medio que se ha utilizado para evaluar la capacidad de adsorción del carbón activado, debido a la alta afinidad que tiene el

carbón para adsorberlo (ASTM, 1992). El índice de azul de metileno es la cantidad de azul de metileno adsorbido por gramo de carbón activado y sus unidades son mg/g.

Índice de yodo

Se define como la cantidad de yodo (mg) adsorbido por gramo de carbón activado para una concentración residual de yodo 0.02N (según la norma ASTM, D4607). Estos resultados son una buena indicación de la microporosidad del carbón activado y, por lo tanto, una medida de la capacidad de adsorber sustancias con baja masa molecular (ASTM, 1992).

Área específica

Es el área disponible de adsorción que está en función de la naturaleza química de la superficie del carbón (Cheremisinoff *et al.*, 1993). Se evalúa en equipos de espectrofotometría por la adsorción de nitrógeno 77, CO₂ y azul de metileno y se reporta como metros cuadrados por gramo (comúnmente entre 500 a 2500 m²/g). Se determina usando los modelos de Langmuir, de Freundlich y de BET (Brunauer, Emmett y Teller) según la norma ASTM, D3037 (ASTM, 1992).

1.5.7.4 Aplicaciones

El carbón activado granular ha sido tradicionalmente asociado con tratamiento terciario. Sin embargo, es importante señalar que el carbón activado puede ser aplicado virtualmente en cualquier etapa dentro del proceso de tratamiento o combinado con otras tecnologías tales como la clarificación, filtración, oxidación biológica o desorción con aire.

El carbón activado puede ser usado en procesos continuos (columnas) o discontinuos. El proceso más simple es el discontinuo. Este consiste en adicionar carbón activado en polvo (CAP) en un reactor fluidificado. En este caso, el CAP todavía tiene una capacidad residual no usada. Entre las ventajas de un proceso discontinuo están las de que es un proceso rápido y trata un gran volumen de solución al mismo tiempo. Las desventajas inherentes al utilizar CAP en un proceso discontinuo son el manejo del carbón, una operación de sedimentación posterior con fines de clarificación, la generación de un lodo con CAP que

requiere de su disposición posterior y, generalmente, el sistema discontinuo requiere dosis de carbón más altas (Scott, 1993).

Uno de los procesos que aplica el carbón activado en polvo (CAP) son los tanques de aeración del sistema de lodos activados. El carbón activado y la biomasa combinados forman un lodo oscuro con buenas propiedades de sedimentación. Este proceso ha llegado a ser conocido como el proceso PACT (Meidl, 1991). Los primeros trabajos mostraron que la adición del CAP puede proporcionar beneficios que incluyen la remoción de compuestos orgánicos. Trabajos posteriores (Shultz y Keinath, 1984) sugirieron que la remoción orgánica mejorada no podía ser sólo explicada por la adsorción y que la interacción entre el CAP y la biomasa podía jugar un importante papel en la remoción de orgánicos por sistemas tipo PACT. Esta interacción puede ser agrupada dentro de tres diferentes fenómenos: Aumento de la bioactividad, bioregeneración del CAP y adsorción del producto metabólico final (Jaar y Wilderer, 1992).

El CAG es usado en un sistema continuo por medio de columnas. La columna está constantemente en contacto con la concentración más alta resultando esto en una carga más grande de contaminantes sobre el carbón. La CAG se aproxima al equilibrio con la concentración de entrada permitiendo que el carbón se use hasta la saturación. Las columnas CAG pueden ser reactivadas y reusadas lo cual elimina los lodos de desecho (WEF, 1992). Mientras que el carbón activado granular cuesta más por kilogramo que el pulverizado, el uso de columnas de carbón activado granular (CAG), con las ventajas señaladas anteriormente, compensa los costos de inversión.

Las columnas con CAG son generalmente utilizadas como etapa de pulimento en el tratamiento de agua potable y en el tratamiento de agua residual se utilizan siguiendo al tratamiento secundario convencional o a un proceso fisicoquímico con filtración previa. El número de aplicaciones en la industria, para el carbón activado, es muy extenso. La Tabla 1.7 presenta algunos ejemplos representativos.

Otro de los contaminantes que son removidos del agua, por carbón activado es el cloro. La eliminación se efectúa mediante la siguiente reacción química:



(1-18)

Tabla 1.7. Aplicaciones del carbón activado (ACS. 2001)

INDUSTRIA/APLICACIÓN	CONTAMINANTES ELIMINADOS
Adhesivos	Tolueno, acetatos alcoholes
Producción de baterías	Mercurio
Celofán	Acetona
Sistemas de computación	Acido sulfhídrico, gases ácidos
Lavado en seco	Percloroetileno
Protección de componentes electrónicos	H ₂ S, cloro
Muebles de espuma	Formaldehído
Campanas de ventilación	Amoniaco, mercurio, formaldehído, yodo radioactivo, arsina y fósgeno
Minería	Mercurio
Hospitales	Oxido de etileno, formaldehído
Hidrogenación	Mercurio
Respiradores industriales	Gases ácidos, amoniaco, mercurio yodo radiactivo.
Tratamiento de agua doméstica	Bacteriostático
Laboratorios	Gases ácidos
Respiradores militares	Gases de guerra
Museos, purificación del aire	Dióxido de azufre
Plantas de energía nuclear	Yodo radiactivo
Petroquímicos	Amoniaco, gases ácidos
Imprenta y empaque	Tolueno, xileno, acetatos, alcoholes
Tratamiento de agua potable	Trihalometanos, compuestos orgánicos volátiles, compuestos que dan sabor y aroma, cloro
Granjas avícolas, desecho animal	Amoniaco
Curaciones/terapias	Orgánicos; incluyendo hidrocarburos clorados
Hule, caucho	Cetonas, etilica y metilica, tolueno, hexano
Industrias de semiconductores	Arsina, fósgeno
Plantas de tratamiento de aguas residuales	H ₂ S
Artículos deportivos	Hexano
Vapores de fundición	Dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno

1.5.7.5 Regeneración

Los términos regeneración y reactivación son usados usualmente como sinónimos, sin embargo, existen diferencias. La regeneración ocurre cuando las moléculas adsorbidas son removidas de la superficie del carbón por desorción, en su estado original o modificado, sin que exista un cambio en la superficie del carbón. Ésta se puede realizar por métodos térmicos (utilizando temperaturas de 650 a 980°C), fisicoquímicos (mediante reacciones ácido-base o por gases calientes) y biológicos (cuando se induce el crecimiento de bacterias para oxidar los compuestos biodegradables). Durante el proceso de reactivación, en cambio, ocurre la restauración de la capacidad de adsorción por desorción parcial y pirólisis de los compuestos residuales de la superficie del carbón (Sontheimer *et al.*, 1988).

La reactivación térmica, vía hornos múltiples con chimenea, es el proceso más ampliamente usado. Sin embargo, los estudios de reactivación deben ser llevados a cabo durante los estudios de factibilidad para asegurar que el carbón gastado pueda ser reactivado.

Las principales ventajas de utilizar la regeneración es que reduce el manejo de desechos sólidos por la disposición causada del carbón gastado, y se puede ahorrar hasta el 50% del costo del carbón. En contraparte, las principales desventajas son las emisiones que se generan a la atmósfera de contaminantes volátiles provenientes del carbón (ej. monóxido de carbono), el ruido que se genera en el corazón del horno, los costos de operación debidos a que el proceso es más efectivo cuando opera en forma continua durante las 24 horas y, finalmente, este proceso está sujeto a más fallas mecánicas que otros procesos de tratamiento de aguas residuales (EPA, 2000).

Con estos elementos, para alcanzar los objetivos planteados, a continuación se presenta el estudio experimental que se realizó en este trabajo.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO EXPERIMENTAL

El objetivo principal de este trabajo fue evaluar, al nivel de laboratorio, la factibilidad técnica y económica de la utilización de coque activado, como adsorbente y/o soporte biológico para eliminar detergentes de aguas residuales, que ha recibido dos pretratamientos fisicoquímicos diferentes (coagulación-floculación y método de Fenton). Las pruebas de laboratorio se realizaron de manera comparativa, utilizando coque activado y un carbón activado comercial (LQ-1000), como adsorbentes y soportes biológicos.

Este trabajo constituye la segunda parte de un estudio de investigación enfocado a determinar los procesos y sus condiciones de operación para seleccionar el mejor tren de tratamiento de aguas residuales con fines de recarga artificial del acuífero del Valle de México. El efluente del proceso evaluado en este trabajo se trató en otro estudio (Halbinger-Flores, 2002) por desorción o "stripping" e intercambio iónico para remover nitrógeno amoniacal.

Este estudio experimental se dividió en tres partes principales, que se ejemplifican en la Figura 2.1.

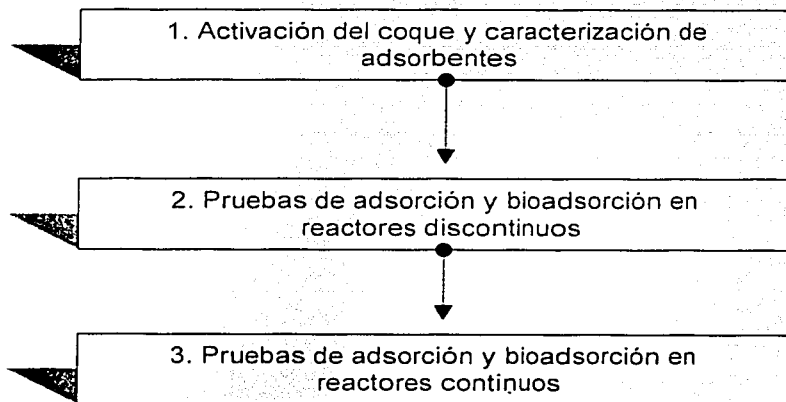


Figura 2.1. Metodología general del estudio experimental

A continuación se describen con detalle los materiales y reactivos y los sistemas y técnicas experimentales y analíticas empleadas en el estudio experimental.

2.1 Metodología de la fabricación y caracterización del coque activado

La metodología seguida, en la parte 1 del estudio experimental, fue la siguiente: Se activó el coque de petróleo con H_3PO_4 al que se denominará coque de petróleo activado o CAPA. Posteriormente, se caracterizaron dos adsorbentes: El CAPA y un carbón activado comercial de origen mineral (LQ-1000), considerando este último como base de comparación de las características fisicoquímicas, de adsorción y bioadsorción del CAPA o material de control.

2.1.1 Materiales y reactivos

a) Adsorbentes

El coque de petróleo es un material de desecho que se produce durante la refinación del petróleo. Este material fue obtenido de la refinería de PEMEX de la Ciudad de Cadereyta, ubicada en el estado de Nuevo León. La producción promedio proyectada en el año 2000 era de 3,000 toneladas por día. El coque de petróleo crudo está constituido de granos de color negro brillante, compuestos principalmente de carbono (50%), oxígeno (30%) y azufre (6%) (Ramírez Zamora et al., 2000a). La muestra que se obtuvo se considera representativa de la producción, tomando en cuenta la composición obtenida por PEMEX-Refinación a lo largo de los últimos cinco años (información verbal proporcionada), la cual ha sido siempre homogénea durante ese período.

El carbón comercial LQ-1000 es de origen mineral (hulla) y es producido por CARBOCHEM en los Estados Unidos de América. Este carbón es de color negro brillante y presenta una activación de tipo físico. En un estudio previo, realizado por Ramírez-Zamora y Romero-García (2000d), el LQ-1000 demostró ser uno de los carbones más eficientes que se encuentran en el mercado para tratar aguas residuales y lixiviados clarificados.

b) Acondicionamiento de los adsorbentes

En las pruebas de caracterización se pesaron, lavaron y secaron (para eliminar sales y cenizas) 21 g de LQ-1000 y coque de petróleo activado. Una porción de estos materiales (19

g) se trituró hasta obtener partículas de malla 325 para la determinación del Índice de yodo.

c) Reactivos para la activación y caracterización del coque

Se utilizó ácido fosfórico grado industrial, con una pureza del 98% de la marca Reasol, para la activación del coque de petróleo.

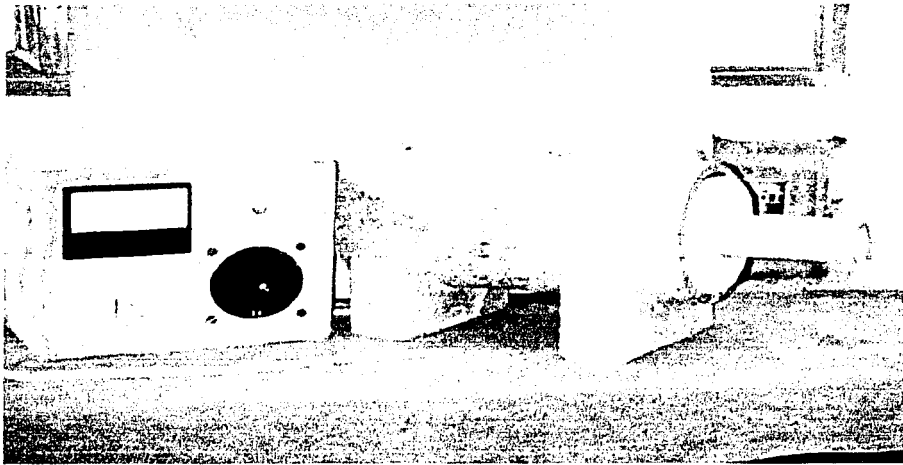
Los reactivos utilizados en la caracterización del coque y del LQ-1000 fueron de grado analítico: Para el índice de yodo se utilizó solución estandarizada de yodo 0.10 N de la marca Reasol, solución estandarizada de almidón soluble de la marca Reasol, solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0.10 N de la marca Hycel de México y solución de ácido clorhídrico al 5% de la marca Reasol; para la determinación del índice de azul de metileno y área superficial se preparó una solución estandarizada de azul de metileno con una concentración de 0.6 g/L.

2.1.2 Sistemas experimentales

a) Proceso de activación del coque

Los sistemas experimentales usados en la producción del coque activado fueron una parrilla de calentamiento de marca Mistral Pyro multi-agitadora para la lograr la activación con ácido fosfórico (H_3PO_4), a una temperatura de 100°C, a baño María durante tres horas.

El horno de activación consistía en una cubierta de concreto que tenía una longitud de 60 cm. En su interior tenía un cilindro fabricado en cuarzo con un diámetro interno de 5.5 cm. La atmósfera inerte se logró mediante la alimentación de nitrógeno gaseoso de ultra-pureza (99.99%) de marca Praxair. La fuente y control de energía se efectuó con un reóstato fabricado en el Instituto de Física de la UNAM y la temperatura se midió con un multímetro digital de marca Lab-Line Instruments Inc., modelo 1287 (Fotografía 2.1).



Fotografía 2.1. Fotografía del horno de producción del coque activado

2.1.3 Técnica experimental para la activación del coque

La técnica que se utilizó para activar el coque de petróleo es la reportada por Ramírez *et al* (2000a). Se pesaron muestras de 100 g de coque bruto, las cuales fueron mezcladas con una relación másica de ácido:coque 1:1. La activación del coque se realizó en una parrilla de calentamiento, a una temperatura de 100°C, en baño María durante tres horas. Posteriormente, el residuo se calcinó bajo atmósfera inerte usando gas nitrógeno, en un horno a una temperatura de activación de 900°C y un tiempo de 0.5 horas. El producto resultante de la activación se lavó con agua destilada para eliminar el exceso de ácido fosfórico y de contaminantes hidrosolubles. El coque activado se colocó en una estufa durante 48 horas a 115°C hasta lograr peso constante y se colocó en un desecador para posteriormente ser envasado. Finalmente, se caracterizó fisicoquímicamente, determinando tres parámetros indicadores de la eficiencia de un carbón activado: Área superficial e índices de yodo y de metileno. La técnica experimental para la activación del coque se ilustra de manera esquemática en la Figura 2.2.

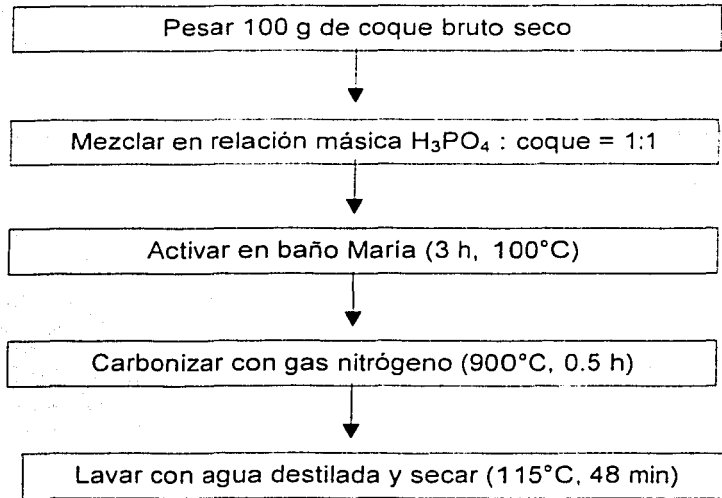


Figura 2.2. Técnica experimental para la fabricación del coque activado

2.1.4 Técnicas analíticas para la caracterización de adsorbentes

Se caracterizaron los siguientes adsorbentes: Coques crudo y activado y el carbón activado comercial (LQ -1000). El LQ-1000 sirvió como parámetro de referencia para medir la eficiencia del coque. La caracterización se basó en técnicas estandarizadas ASTM: D4607-86 (índice de yodo) y D3037-86 (área específica) y la norma CEFIC (índice de azul de metileno).

La norma ASTM D4607-86 (para el índice de yodo) aplica la técnica de titulación para determinar la solución de yodo adsorbida por el coque activado. La norma CEFIC (índice de azul de metileno) y la norma ASTM y D3037-86 (para el área específica) se determinaron a través de una técnica colorimétrica con un espectrofotómetro Beckman 650, programado con una longitud de onda entre 600-700 nm. La descripción general de las técnicas para la caracterización de adsorbentes se presenta en el Anexo B.

2.2 Metodología de las pruebas de adsorción y bioadsorción en reactores discontinuos

La metodología aplicada para el pretratamiento y las pruebas de adsorción y bioadsorción en un reactor discontinuo (parte 2 del estudio experimental) se muestra en la Figura 2.3.

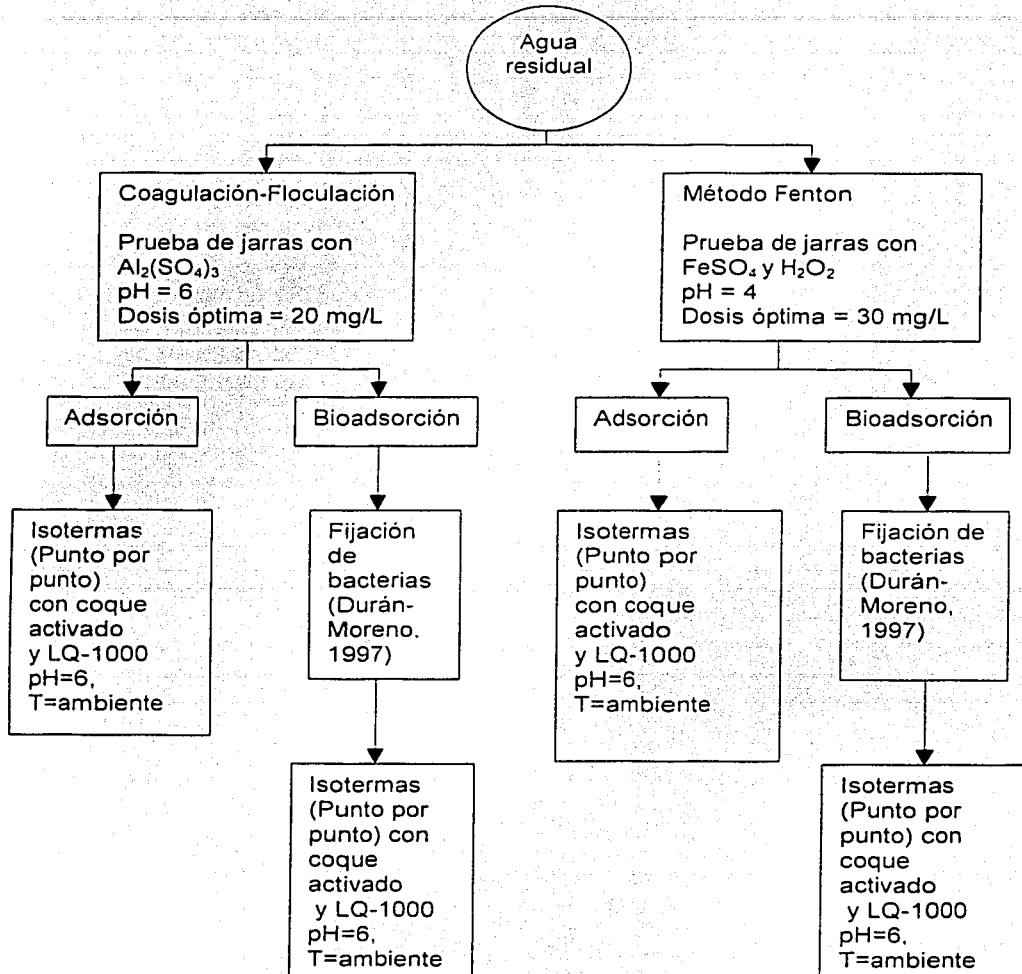


Figura 2.3. Metodología para las pruebas de adsorción y bioadsorción en un reactor discontinuo

2.2.1 Materiales y reactivos

a) Adsorbentes

Los adsorbentes utilizados en las pruebas de adsorción y bioadsorción en reactores discontinuos fueron el LQ-1000 y el coque activado. Se pesaron y trituraron 50 g de LQ-1000 y 70 g de coque de petróleo. Posteriormente, las partículas trituradas se tamizaron recuperando la porción retenida en las mallas 80 y 100 para realizar las pruebas de adsorción y bioadsorción.

b) Aguas residuales

El agua residual utilizada para las pruebas de adsorción y bioadsorción fue una muestra compuesta (en relación 1:1 en volumen) de agua residual colectada en los siguientes puntos: planta de bombeo Núm. 7 de la Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica, DGCOH, Gran Canal, Col. Héroes de Chapultepec, Delegación Gustavo A Madero y de la planta de bombeo Zona de Lago de la DGCOH, en Churubusco. Río Churubusco y Vía Express Tapo S/N, Delegación Venustiano Carranza. Estos puntos de muestreo se ilustran en la Figura 2.4 y constituyen los puntos finales de evacuación de aguas residuales de las zonas sur y norte de la Ciudad de México (información proporcionada por la Subdirección de Drenaje). Los dos muestreos se realizaron en abril y agosto del año 2001. Las características de las aguas fueron similares a las reportadas por la DGCOH en épocas comparables.

c) Reactivos utilizados en el pretratamiento fisicoquímico del agua residual cruda

Los reactivos utilizados en la experimentación fueron de grado industrial y los utilizados en las determinaciones fisicoquímicas, grado analítico. Para la coagulación-floculación se utilizó como coagulante el sulfato de aluminio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, al 30% en peso; para el método de Fenton; peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% en peso, marca Merck y sulfato ferroso (FeSO_4) al 25% en peso, marca Reasol.

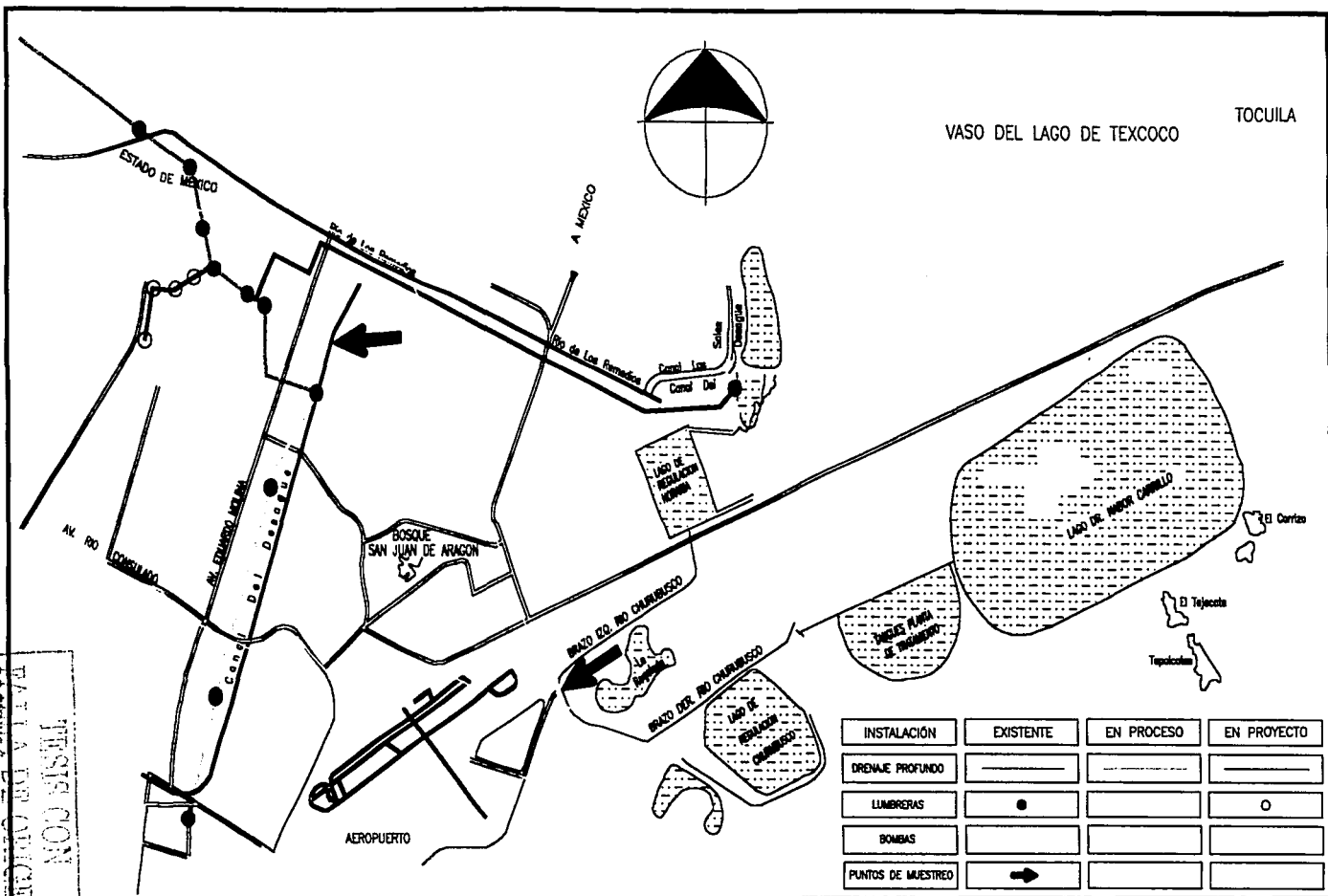


Figura 2.4. Croquis de localización de los 2 puntos de muestreo de agua residual usada en la experimentación.

d) Microorganismos

Los microorganismos, empleados en las dos etapas de experimentación, en reactores continuos y discontinuos, provinieron de la planta de tratamiento de aguas residuales de la Ciudad Universitaria. El inóculo se obtuvo directamente del cárcamo de recirculación del reactor de lodos activados.

2.2.2 Sistemas experimentales

a) Coagulación-floculación y método de Fenton

Se empleó un equipo convencional de prueba de jarras de paletas de seis plazas (Phipps and Bird modelo 7790-400, 120 V CA, 50-60 Hz) dotado con iluminador (115 V, 60 ciclos), para observar el fenómeno de floculación de las partículas y su sedimentación. Cuenta con un dispositivo de control para regular el gradiente de mezclado.

b) Fijación de microorganismos

Para fijar los microorganismos a la superficie del carbón se utilizó el sistema propuesto por Durán-Moreno (1997), que se muestra en la Figura 2.5. Este sistema está integrado por una bomba peristáltica de velocidad variable, un embudo de separación, un matraz y un agitador magnético. El sistema se fijó en estado estacionario de recirculación, con el coque activado y el LQ-1000, de manera separada, dentro del embudo de separación y la biomasa previamente colocada en el matraz, durante un periodo de tiempo de 2 horas.

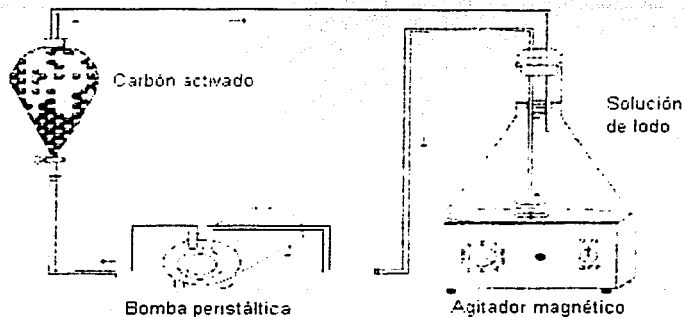


Figura 2.5. Equipo de fijación de microorganismos (Durán-Moreno, 1997)

c) Adsorción y bioadsorción

Para la realización de las isotermas de adsorción y bioadsorción se empleó un agitador magnético de 16 plazas, el cual cuenta con un regulador de velocidad de agitación (Figura 2.6).

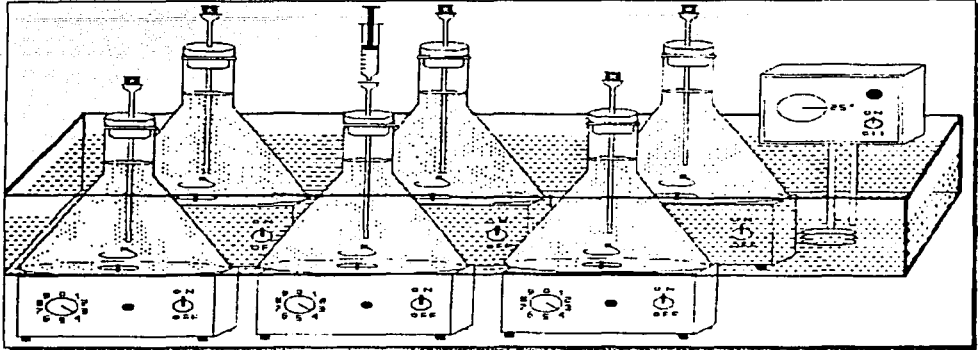


Figura 2.6. Equipo esquematizado de agitación magnética de 16 plazas

2.2.3 Técnicas experimentales

a) Pretratamiento fisicoquímico del agua residual

Se determinaron las dosis óptimas para los siguientes pretratamientos: Coagulación-floculación con sulfato de aluminio y método Fenton con FeSO_4 y H_2O_2 , mediante la técnica de prueba de jarras. Las dosis aplicadas fueron de 20 y 30 mg/L respectivamente. El pH respectivo fue de 6 y 4. La relación máscica FeSO_4 : H_2O_2 fue 1:1. Se produjo suficiente efluente de los dos pretratamientos para las pruebas de adsorción y bioadsorción en reactores discontinuos.

b) Pruebas de adsorción y bioadsorción

1) Adsorción, isotermas

Las pruebas de adsorción y bioadsorción se realizaron utilizando la técnica "Punto por punto" para calcular la capacidad máxima de adsorción de los adsorbentes (Durán-Moreno, 1997). La técnica aplicada se describe a continuación: En matraces Erlenmeyer se vertieron 200 mL

de efluente de uno de los dos pretratamientos (coagulación-floculación o método de Fenton) y dosis crecientes de carbón o de coque (0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 1.0, 1.5 mg/mL). En total se obtuvieron 4 diferentes mezclas para cada combinación efluente-adsorbente. Las mezclas se agitaron durante 24 horas a 100 rpm en el equipo de agitación magnética, a temperatura ambiente.

II) Bioadsorción

Para realizar las pruebas de bioadsorción, se fijaron bacterias previamente sobre los dos adsorbentes (coque activado y LQ-1000) con lodos provenientes de la planta de tratamiento de Ciudad Universitaria siguiendo la metodología reportada por Durán-Moreno (1997). La metodología consistió en lo siguiente: Se colocaron en un embudo de separación dos gramos de carbón en contacto con una solución de lodo y agua destilada (80 mL de lodo aforando a un litro con agua de la llave), a fluidificación total, durante un lapso de 2 horas. Al término de este tiempo se lavó el carbón con agua destilada y se pesó, considerando la contribución de la humedad en el peso (ver Figura 2.5). En esta etapa de reactor discontinuo, no se pudo corroborar la presencia de bacterias sobre la superficie del carbón.

Una vez colonizado el empaque, se determinaron las isotermas de adsorción de acuerdo con el Inciso I.

2.2.4 Técnicas analíticas

a) Caracterización de las aguas residuales

La determinación de los parámetros que se analizaron (color, densidad óptica, pH y DQO) se realizó mediante las técnicas estipuladas en el Standard Methods for the Analysis of Water and Wastewater (APHA *et al*, 1998).

b) Presencia de microorganismos

Con el fin de corroborar la presencia de microorganismos sobre la superficie del carbón se hicieron observaciones al microscopio en el laboratorio de microscopía electrónica en el Conjunto E de la Facultad de Química. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido, modelo JSM-5900LV de la marca JEOL.

2.3 Metodología de las pruebas de adsorción y bioadsorción en reactores continuos (minicolumnas)

La metodología aplicada para las pruebas de adsorción y bioadsorción en reactores continuos (parte 3 del estudio experimental) se muestra en la Figura 2.7.

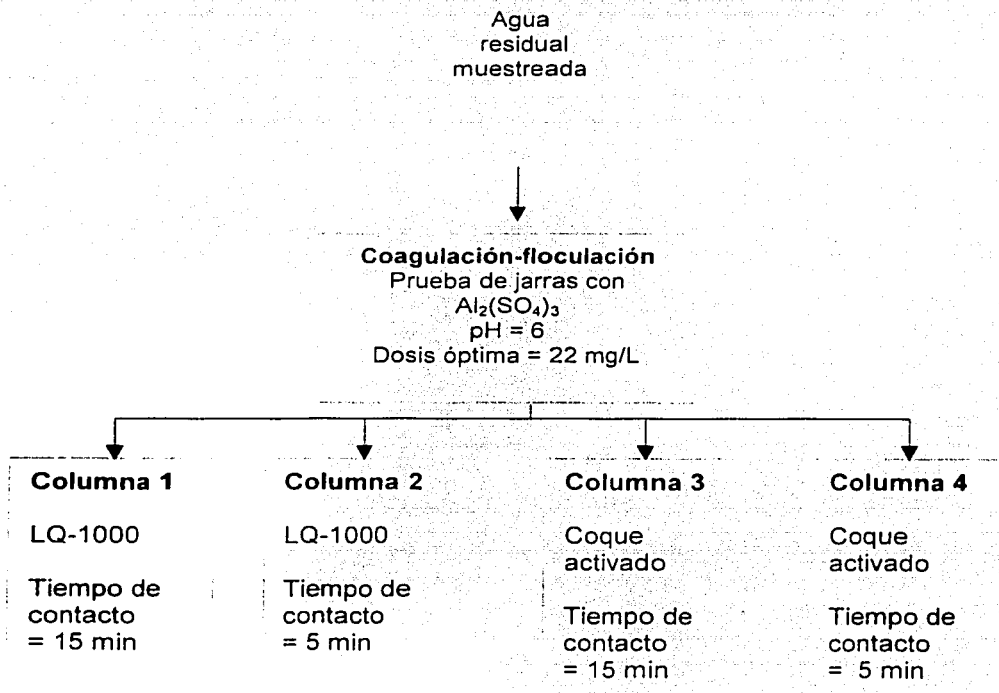


Figura 2.7. Metodología para las pruebas en minicolumnas

2.3.1 Materiales y reactivos

a) Adsorbentes

Los adsorbentes empleados en las pruebas en reactores continuos fueron el coque activado

y el carbón activado comercial (LQ -1000). Con el fin de simular el tamaño de partícula utilizado normalmente en columnas de CAG se pesaron y trituraron 50 g de LQ-1000 y de coque de petróleo. Posteriormente, las partículas trituradas se tamizaron y se recuperó la porción retenida entre las mallas 80 y 100 para empacar las mini-columnas.

b) Aguas residuales

El tipo de agua residual utilizado en esta fase del estudio experimental fue el mismo que el utilizado en la parte 2: Una mezcla 1:1 en volumen de agua colectada en la planta de bombeo Núm. 7 de la DGCOH, Gran Canal; y de la planta de bombeo Zona de Lago de la DGCOH en Río Churubusco (Ver inciso *b*) del punto 2.2.1).

c) Reactivos

El reactivo utilizado como coagulante en el pretratamiento fisicoquímico (coagulación-floculación) para las columnas fue el sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3$, al 30% en masa, marca Reasol, grado industrial. Los reactivos utilizados en las determinaciones fisicoquímicas, fueron de grado analítico.

d) Microorganismos

En esta etapa del estudio experimental no se utilizaron microorganismos de la Planta de Ciudad Universitaria para fijarlos sobre la superficie del coque activado ni del carbón activado comercial (LQ-1000), como sucedió en la etapa 2 del estudio experimental. En este caso, se logró la fijación de bacterias de manera natural a través del paso del agua residual pretratada fisicoquímicamente a través de las minicolumnas de adsorción, durante la operación de las mismas en la experimentación.

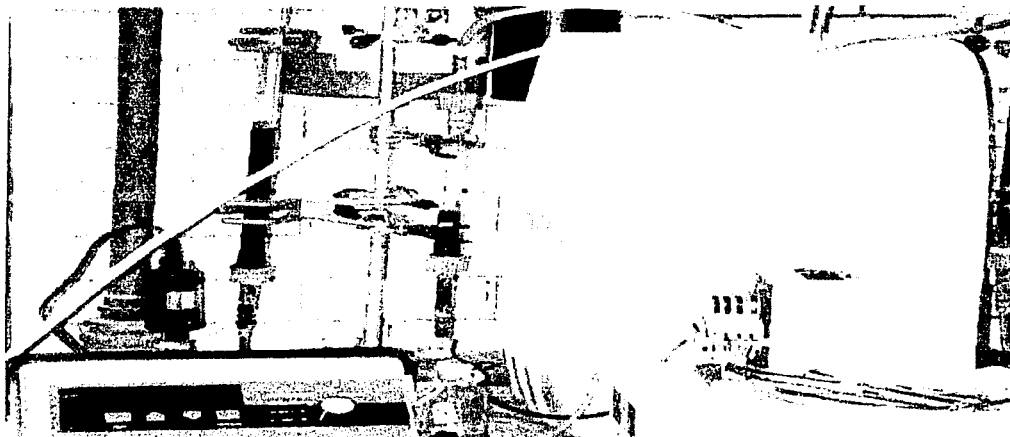
2.3.2 Sistemas experimentales

a) Coagulación-floculación

Se empleó el equipo convencional de prueba de jarras, descrito en el inciso a) del punto 2.2.2 (Sistemas experimentales).

b) Minicolumnas de adsorción

Se utilizó el sistema experimental mostrado en la Fotografía 2.2.



Fotografía 2.2. Sistema experimental de las pruebas rápidas en minicolumnas

Se instalaron un total de cuatro minicolumnas de adsorción, construidas con vidrio tipo "Pyrex". Dos minicolumnas fueron empacadas con carbón activado comercial con diferentes alturas (8 y 24 cm), para obtener dos diferentes tiempos de contacto de lecho vacío, TCLV: 56.9 y 170.7 segundos (que simulan, respectivamente, TCLV de 5 y 15 min) y dos fueron empacadas, de la misma forma, con coque activado. Las alturas de carbón utilizadas para empacar las minicolumnas se fijaron considerando la expansión, en operación, de los dos tipos de carbón que es, aproximadamente, de un 30% para el LQ-1000 y de un 10% para el coque activado.

Se produjo influente para alimentar a las minicolumnas con base en las mejores condiciones de pretratamiento determinadas en reactores discontinuos (coagulación-floculación, pH=6). Se utilizó un recipiente de almacenamiento del influente para alimentar las cuatro minicolumnas de adsorción, utilizando una bomba peristáltica (6-600 rpm) equipada con cuatro canales para alimentar de manera simultánea las cuatro minicolumnas. El gasto correspondiente de entrada fue de 13 mL/min y se determinó a partir de la ecuación de continuidad de la hidráulica $Q=AV$, fijando una velocidad recomendada (V) de 5.1 m/h,

misma que limita los fenómenos de difusión en el carbón (AWWA, 1989) y, calculando el área transversal (A) de las minicolumnas con base en el diámetro de las mismas. Para fijar el gasto deseado (13 mL/min) en la bomba peristáltica, previamente a la experimentación se construyó una curva de calibración con la bomba, midiendo diferentes gastos para diferentes velocidades de la bomba.

Finalmente, se preparó un sitio de descarga de agua de efluente final. Al lado de las columnas se colocó un equipo de medición de oxígeno disuelto para realizar mediciones, de este parámetro, en las diferentes muestras obtenidas de las columnas y en el influente. La estabilización y disposición del agua residual tratada, usada en esta experimentación, se presenta en el Anexo G de la sección de anexos.

Las especificaciones finales de operación y diseño de las minicolumnas se muestran en la Tabla 2.1. Los cálculos del dimensionamiento de las minicolumnas de adsorción operando como reactores continuos (pruebas rápidas para el escalamiento de columnas de adsorción en minicolumnas, PRECAM) y los criterios de operación y diseño de las minicolumnas se encuentran descritos en el Anexo C.

Tabla 2.1. Especificaciones finales de operación y diseño de las minicolumnas

Número de minicolumna	1	2	3	4
Tipo de carbón	LQ-1000	LQ-1000	Coque	Coque
Densidad, kg/m ³	470	470	940	940
TCLV, s	170.7	56.9	170.7	56.9
Velocidad del agua, m/h	4.9	4.9	4.9	4.9
Diámetro minicolumna, cm	1.4	1.4	1.4	1.4
Altura de lecho, cm	18.5	6	21	5
Masa de carbón equivalente, g	13.4	4.5	30.3	10.1
Radio de partícula, mm	0.106	0.106	0.106	0.106
Núm. de malla de partícula	60 x 80	60 x 80	60 x 80	60 x 80
Tipo de flujo	ascendente	ascendente	ascendente	ascendente
Gasto, mL/min	13	13	13	13
Porcentaje de expansión, %	30	30	15	15

2.3.3 Técnicas experimentales

a) Pretratamiento fisicoquímico del agua residual

Se determinó la dosis óptima para el pretratamiento (coagulación-floculación con sulfato de aluminio) mediante la técnica de prueba de jarras. La dosis fue de 22 mg/L y el pH fue de 6. Se produjo suficiente efluente del pretratamiento para las pruebas en minicolumnas.

b) Pruebas en minicolumnas de adsorción

Una vez montado el sistema experimental, se alimentó el agua residual pretratada a las cuatro columnas y se realizaron muestreos del efluente cada hora. A cada una de las cuatro muestras obtenidas por hora se les midió oxígeno disuelto, temperatura, densidad óptica, DQO total, contenido de detergentes y nitrógeno amoniacal empleando la metodología descrita en el punto 2.3.4. Se realizó un muestreo en el tanque del influente, cada 6 horas, para verificar las variaciones de la calidad del influente que se alimentó a las minicolumnas.

Las columnas fueron alimentadas continuamente día y noche, hasta la finalización del experimento, para evitar los fenómenos de difusión causados por paros de operación. Durante el experimento se presentaron las etapas de adsorción, posteriormente de bioadsorción y, por último, de saturación. Cuando se observó, de acuerdo a las muestras analizadas, que las columnas habían llegado a su punto de saturación, se detuvo el experimento. Durante el experimento se realizaron las siguientes mediciones: Altura del carbón en cada columna y gasto de alimentación.

2.3.4 Técnicas analíticas

a) Caracterización de aguas

La determinación de los parámetros: Temperatura, oxígeno disuelto, DQO total, densidad óptica también llamada absorbancia, contenido de detergentes y amoníaco, que se analizaron, se realizaron con base en las técnicas estipuladas en el Standard Methods for the Analysis of Water and Wastewater (APHA, 1998).

La densidad óptica o absorbancia es un parámetro de medición rápida que indica aproximadamente el porcentaje residual de detergentes que contiene el agua potable, ya que ésta mide los compuestos aromáticos. El objetivo de haberla utilizado en esta experimentación era averiguar si también podía ser un parámetro de medición rápida que indicara el contenido aproximado de detergentes para un agua residual pretratada con coagulación-floculación con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y tratada posteriormente con adsorción. La técnica consistió en separar agua residual tratada del efluente de la experimentación, en cantidad suficiente, para realizarle la medición directa de densidad óptica (o absorbancia) a la muestra obtenida en el espectrofotómetro HACH DR-2000 a 254 nm.

b) Presencia de microorganismos

Una vez que la experimentación en columnas de adsorción se detuvo, se obtuvieron muestras de carbón y de coque, para cada columna, con el fin de observarlas al microscopio electrónico y analizar su superficie para verificar la presencia de biomasa. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido, modelo JSM-5900LV de la marca JEOL, del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM.

Cada muestra de carbón y de coque se lavó con agua destilada para remover las impurezas de su superficie. Posteriormente, ésta se colocó en un soporte especial del microscopio electrónico para realizar la observación. La imagen de la superficie de la muestra fue ampliada 2,500 y 5,000 mil veces, a través de la computadora del microscopio electrónico. Una vez que la imagen fue enfocada se tomó su fotografía digital correspondiente.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de la producción de coque activado, caracterización de adsorbentes y evaluación de los procesos de adsorción y bioadsorción con coque activado para la eliminación de compuestos orgánicos presentes en efluentes de aguas residuales clarificadas con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y con el método Fenton.

Los resultados obtenidos para el coque se comparan con respecto a los datos determinados para un carbón activado comercial de origen mineral (LQ-1000).

3.1 Caracterización fisicoquímica de adsorbentes

Los resultados obtenidos de área superficial, índice de yodo y de azul de metileno se presentan en la Tabla 3.1, para el coque bruto y activado con H_3PO_4 y para el carbón activado comercial LQ 1000.

Tabla 3.1. Área superficial, índice de yodo y de metileno para diferentes materiales adsorbentes

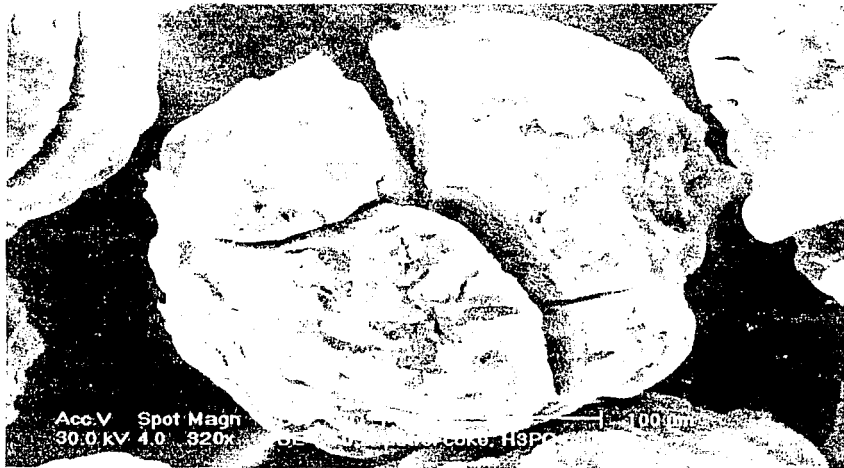
Material	Área específica ($\text{m}^2/\text{g C.A.}$)	Índice de Yodo ($\text{mg I}_2/\text{g C.A.}$)	Índice de Azul de Metileno (mg/g)
Carbón comercial LQ 1000	380	513	252.2
Coque bruto	0.30	4	52.7
Coque activado	245.3	90.5	300

En la Tabla 3.1 puede observarse que el coque activado presenta un aumento significativo del valor de estos tres parámetros fisicoquímicos, indicadores de las características de adsorción, con respecto a los datos obtenidos para el coque bruto. El área específica

aumenta aproximadamente 800 veces, el índice de yodo 22 veces y el índice azul de metileno 11 veces.

La activación del coque de petróleo permitió que el área específica y el índice de azul de metileno aumentaran de tal manera, que sus valores son similares a los obtenidos para el carbón activado comercial LQ-1000. El índice de yodo aumenta pero es significativamente inferior al del LQ-1000.

Estos resultados se atribuyen, principalmente, a que el coque presenta, por efecto de la activación, un desarrollo de fisuras o macroporosidad en la superficie de los granos activados, como se puede comprobar en el estudio en microscopio electrónico de las partículas de coque (Fotografía 3.1). Esta macroporosidad favorece la adsorción de moléculas medianas a grandes, como el azul de metileno y, al mismo tiempo, desfavorece la de pequeñas moléculas como el I_2 . Esta última sustancia se adsorbe mejor en carbones microporosos, como es el caso del LQ-1000.



Fotografía 3.1. Superficie de los granos activados con H_3PO_4 de coque de petróleo

3.2 Pruebas de adsorción y bioadsorción en reactores discontinuos

Los resultados se dividieron en dos partes: pruebas de adsorción y pruebas de bioadsorción con fijación previa de bacterias.

3.2.1 Pruebas de adsorción

La Tabla 3.2 muestra algunos parámetros fisicoquímicos indicadores del contenido orgánico de los dos efluentes utilizados en las pruebas en reactores discontinuos: Aguas residuales clarificadas con $Al_2(SO_4)_3$ y con el método de Fenton.

Tabla 3.2. Caracterización fisicoquímica del agua residual clarificada con $Al_2(SO_4)_3$ y con el método de Fenton

Parámetro	Agua residual cruda	Agua residual clarificada con:			
		$Al_2(SO_4)_3$	% Remoción	Método de Fenton	% Remoción
DQO _t (mg/L)	343	124	64	106	69
Detergentes (mg/L)	9.8	5.7	42	3.0	69
Color (U Pt-Co)	142	27	81	20	86
Densidad óptica (cm ⁻¹)	0.873	0.382	56	0.296	66

En general, el efluente Fenton presenta una concentración menor de estos parámetros con respecto al tratado con $Al_2(SO_4)_3$; sin embargo, esta diferencia es menor al 35% a excepción de los detergentes (3.0 y 5.7 mg/L respectivamente).

La Figura 3.1 muestra los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción de los efluentes de coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y de Fenton. Las curvas representan la relación $(DQO_{Final} / DQO_{Inicial})$ en función de la dosis aplicada de coque activado y de un carbón activado comercial de referencia (LQ-1000), ambos sin bacterias.

La comparación de las curvas del coque activado con respecto a las del LQ-1000 pone en evidencia que este primer adsorbente adsorbe la DQO para los efluentes de coagulación-floculación y Fenton de manera menos eficiente que el carbón comercial. Los valores residuales para coque son entre 20 a 50% superiores a las del LQ-1000 en función de la dosis aplicada. Estos resultados se deben probablemente a que los compuestos que

conforman la DQO de estos efluentes presentan un tamaño molecular bajo a medio, por lo que no son bien adsorbidos por el coque activado que representa características de un adsorbente macroporoso.

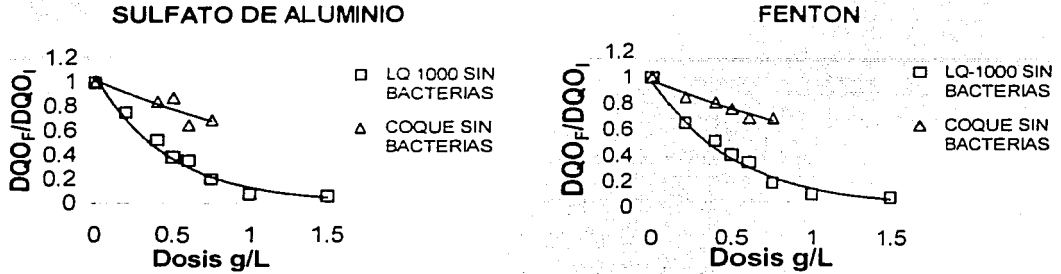


Figura 3.1. Relación $DQO_{Final} / DQO_{Inicial}$ en función de la dosis aplicada de adsorbente, sin bacterias, para tratar los efluentes de coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y Fenton

El mismo comportamiento se observó en el caso de la adsorción de detergentes y la absorbancia, por lo que el análisis sobre la influencia del tipo de influente, se realizó con base en los resultados del LQ-1000.

La Figura 3.2 muestra los resultados obtenidos con LQ-1000 en las pruebas de adsorción de detergentes del efluente de coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y Fenton.

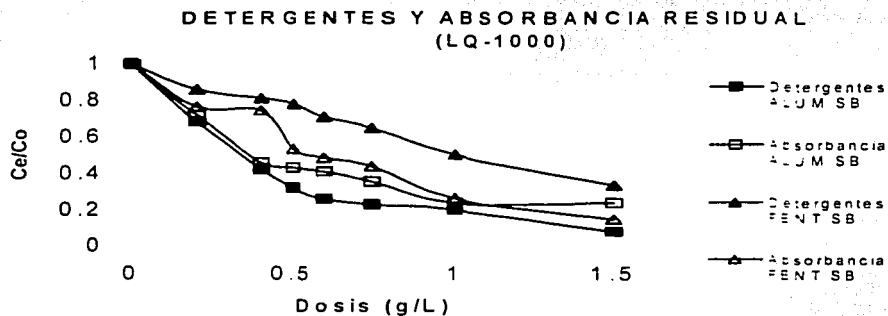


Figura 3.2. Contenido de detergentes y absorbancia residuales en función de la dosis aplicada de LQ-1000 (C_e es la concentración al equilibrio y C_0 es la concentración inicial) para efluentes tratados con $Al_2(SO_4)_3$ (ALUM, por alumbre) y con reactivo de Fenton (FEN); SB = Sin bacterias

Las curvas representan la relación de detergentes y absorbancia a 254 nm (inicial y final) en función de la dosis aplicada de LQ-1000 sin bacterias.

En la Figura 3.2. se puede apreciar que el efluente de $Al_2(SO_4)_3$ tratado por adsorción con LQ-1000 presenta los valores residuales más bajos de detergentes y absorbancia comparado con respecto al efluente de Fenton. Estos resultados se deben probablemente a que el reactivo de Fenton en su etapa de oxidación transforma los detergentes y compuestos aromáticos, originalmente presentes en el agua residual cruda, en sustancias con características fisicoquímicas que las hacen menos adsorbibles.

Un aspecto importante a señalar es el hecho de que en el caso del efluente de $Al_2(SO_4)_3$, las relaciones C_e/C_0 de detergentes y absorbancia presentan valores similares para todas las dosis de LQ-1000 aplicadas. Este comportamiento también se observa en las pruebas de bioadsorción en reactor discontinuo y en las de adsorción en reactor continuo (incisos 3.2.2 y 3.3). Esta última observación es importante ya que podría utilizarse el valor de la absorbancia como un parámetro indirecto para medir contenidos de detergentes en plantas de tratamiento que utilicen coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y adsorción. Lo anterior permitiría disminuir tiempo y costos para la evaluación de detergentes en estos sistemas.

3.2.2 Pruebas de bioadsorción

Los resultados de las pruebas de bioadsorción en reactores discontinuos para el coque activado y para el LQ-1000 se ilustran en la Figura 3.3.

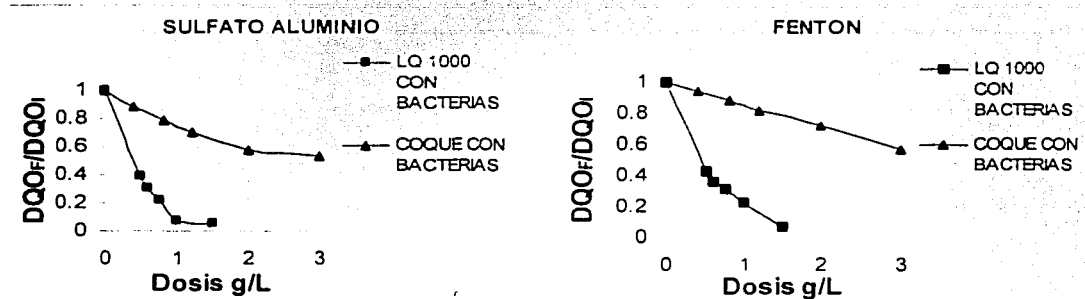


Figura 3.3. Relación $DQO_{Final} / DQO_{Inicial}$ en función de la dosis de adsorbente aplicada, con bacterias, para tratar los efluentes de coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y con reactivo de Fenton

Las curvas de esta figura muestran la relación ($DQO_{Final} / DQO_{Inicial}$) para los efluentes de coagulación-floculación y Fenton, en función de la dosis aplicada de adsorbentes con bacterias fijadas en su superficie.

De manera similar a los resultados de las pruebas de adsorción, el coque con bacterias no remueve de manera eficiente la DQO, con respecto a los datos obtenidos con LQ-1000. Sin embargo, la eficiencia de tratamiento con el coque activado con bacterias aumenta con respecto al caso sin bacterias. Estos resultados permiten determinar que el coque activado presenta características fisicoquímicas que le permitirían funcionar como soporte biológico para depurar aguas residuales pretratadas con procesos fisicoquímicos. En el siguiente inciso se analizará con mayor detalle este aspecto.

En la Figura 3.4 se comparan los procesos de bioadsorción de detergentes y absorbancia a 254 nm, para ambos adsorbentes (coque y LQ-1000), para el efluente que resultó ser el pretratamiento (coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$).

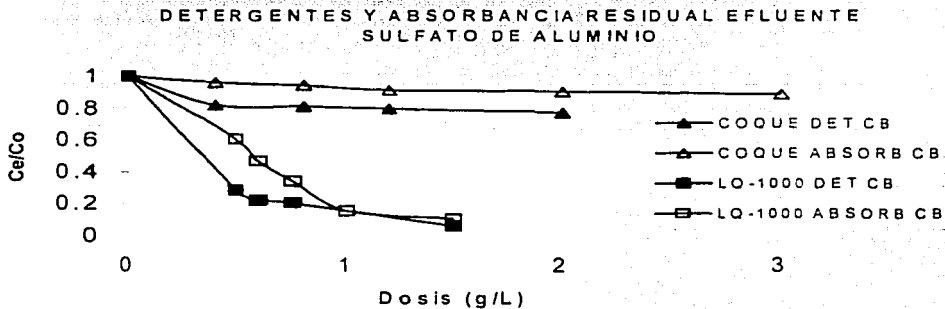


Figura 3.4. Contenido de detergentes (DET) y absorbancia (ABSORB) residuales en función de la dosis aplicada de LQ-1000 y coque activado, ambos con bacterias (C_e es la concentración al equilibrio y C_o es la concentración inicial) para efluentes tratados con $Al_2(SO_4)_3$ (ALUM. por alumbre) y con reactivo de Fenton (FEN); CB = Con bacterias

Se puede apreciar que el adsorbente que alcanza los valores residuales más bajos, para todas las dosis de material adsorbente, es el LQ-1000 con respecto al coque.

Por otra parte, se puede apreciar nuevamente que los valores de absorbancia para el desarrollo de la curva de valores residuales de adsorción, de ambos adsorbentes, da una idea de la cantidad de detergentes que contiene el agua residual pretratada por coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$.

3.2.3 Pruebas de adsorción vs bioadsorción

La Figura 3.5 muestra de manera comparativa los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción y bioadsorción de los efluentes de coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y de Fenton y para los dos tipos de carbón (coque activado y LQ-1000). Las curvas representan la relación $(DQO_{Final} / DQO_{Inicial})$ en función de la dosis aplicada de adsorbente. El análisis se realizó con base en los resultados obtenidos para el carbón activado LQ-1000 con y sin bacterias; y con el coque activado con presencia de bacterias en su superficie, debido a que los valores del proceso de adsorción para el coque activado sin la presencia de bacterias no se representan adecuadamente por las isotermas de Freundlich.

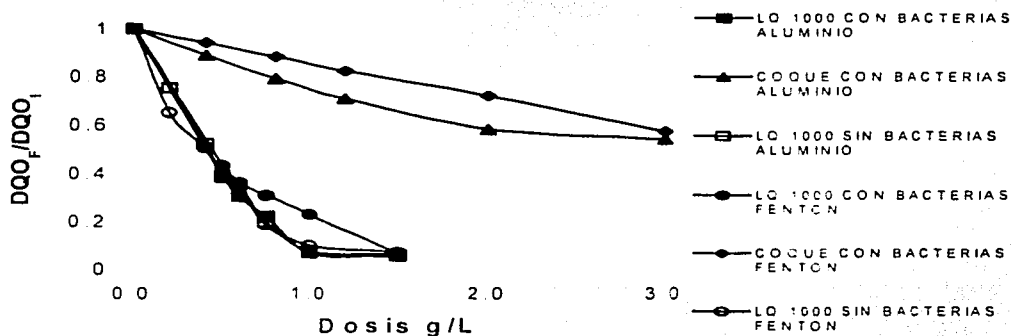


Figura 3.5. Relación $DQO_{Final} / DQO_{Inicial}$ en función de la dosis aplicada de adsorbente para dos tipos de pretratamiento (coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y con reactivo de Fenton) y dos tipos de carbón (LQ-1000 y coque activado) con y sin bacterias

Lo primero que se puede observar es que los valores residuales de DQO para el coque activado son significativamente mayores a los datos obtenidos para el LQ-1000, con o sin bacterias. El coque sólo llega a remover alrededor de un 40% de DQO con respecto al LQ-1000, el cual llega a remover hasta un 95%.

También se puede observar que el coque activado con la presencia de bacterias es más eficiente para el efluente de coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ comparado con el efluente de Fenton. En todo el intervalo de dosis aplicadas los valores residuales del efluente Fenton quedan por arriba del primer pretratamiento, $Al_2(SO_4)_3$.

Para dosis mayores a 0.5 g/L de LQ-1000 con bacterias se puede apreciar que la opción menos eficiente, como pretratamiento fisicoquímico, es el método Fenton, debido a que el valor residual de DQO es el más elevado para este efluente.

La Figura 3.6 muestra las isotermas de adsorción de Freundlich para el carbón activado LQ-1000 y el coque, para comparar de manera más clara los procesos de adsorción y bioadsorción. Estos resultados permiten determinar la influencia de la biomasa sobre la superficie del carbón y, además seleccionar el mejor pretratamiento para los procesos de adsorción y bioadsorción. Las isotermas de adsorción de Langmuir I y de Langmuir II, de estos mismos resultados, se pueden consultar en el Anexo D.

El análisis se realizó con base en los resultados obtenidos para el carbón activado LQ-1000 con y sin bacterias; y con el coque activado con presencia de bacterias en su superficie, debido a que los valores del proceso de adsorción para el coque activado sin la presencia de bacterias no son adecuadamente representados por la isoterma de Freundlich.

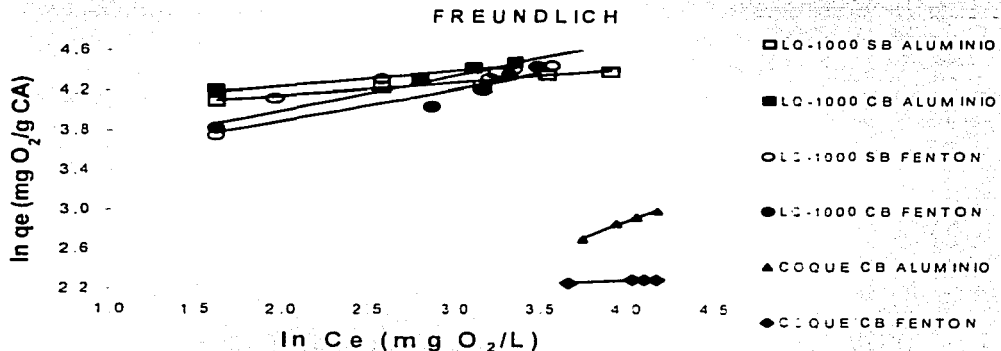


Figura 3.6. Isotermas de adsorción del coque activado y del LQ-1000 utilizando el modelo de Freundlich para comparar la adsorción con respecto a la bioadsorción (q_e es la capacidad de adsorción del CAG al equilibrio, C_e es la concentración al equilibrio); CB y SB = Con y sin bacterias

La presencia de bacterias en la superficie de las partículas del LQ-1000 y del coque "aumenta" la capacidad de adsorción de DQO de este adsorbente, para el influente de coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$, como se observa en las curvas de la Figura 3.6. En efecto, las isotermas con carbón activado con bacterias se localizan ligeramente arriba de las obtenidas sin bacterias. Esto constituye un "aumento" de la capacidad de adsorción, el cual es *a priori* más significativo para el influente tratado por coagulación-floculación con respecto al de Fenton.

En el caso de detergentes y absorbancia (254 nm) la presencia de bacterias en el LQ-1000 permite también aumentar la remoción de estos parámetros. La Figura 3.7 presenta la relación de detergentes y absorbancia inicial y final en función de la dosis de LQ-1000, para el efluente de coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$.

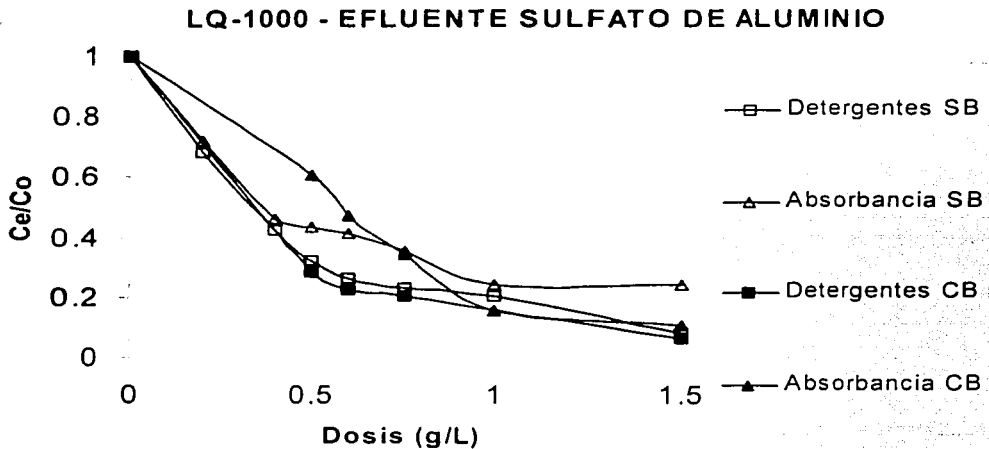


Figura 3.7. Eficiencia de remoción del contenido de detergentes y absorbancia cuando existe o no la presencia de bacterias en la superficie del LQ-1000 bacterias (C_e es la concentración al equilibrio y C_0 es la concentración inicial); CB y SB = Con y sin bacterias

En la Figura 3.7 puede observarse que la mayor eficiencia, de remoción de detergentes, se alcanza cuando existen bacterias sobre la superficie de LQ-1000, debido a que alcanza

residuales más bajos en comparación a los resultados sin bacterias. Los valores residuales de absorbancia son muy parecidos a los valores residuales de detergentes, cuando existe la presencia de bacterias sobre el LQ-1000.

Para cuantificar de manera más precisa las diferencias o aumentos del proceso de bioadsorción, se calcularon las constantes de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich, para la DQO. La Tabla 3.3 muestra los valores de las constantes de estos modelos de adsorción aplicados a los resultados de las pruebas de adsorción y bioadsorción de los efluentes tratados por coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y de Fenton, para los dos tipos de carbón (LQ-1000 y coque activado).

Tabla 3.3. Constantes de los modelos de adsorción de Langmuir I, de Langmuir II y de Freundlich para la remoción de DQO de efluentes pretratados por coagulación-floculación y método de Fenton (Ecuaciones 2-2 y 2-5)

COEFICIENTES DE ISOTERMAS PARA LQ-1000									
	LANGMUIR I			LANGMUIR II			FREUNDLICH		
	qm (mg/g)	b	r	qm (mg/g)	b	r	Kf (mg/g)	1/n	r
$Al_2(SO_4)_3$ con bacterias	99.01	0.2590	0.805	98.04	0.2609	0.9893	51.68	0.1515	0.9134
	-	-	-	-	-	-	49.18	0.1295	0.8696
FENTON con bacterias	84.03	0.2329	0.8274	89.29	0.1566	0.9295	26.64	0.3117	0.8919
	90.09	0.3208	0.9227	91.74	0.2824	0.9917	27.53	0.3471	0.8441
COEFICIENTES DE ISOTERMAS PARA COQUE ACTIVADO									
$Al_2(SO_4)_3$ con bacterias	56.82	0.0086	0.9957	54.95	0.0090	0.9794	1.16	0.6863	0.9924
FENTON con bacterias	12.33	0.0708	0.8038	10.88	0.1794	0.9915	7.38	0.0742	0.9394

En particular, el modelo de Langmuir II representa de manera más adecuada los resultados experimentales, ya que los coeficientes de correlación son los más altos con respecto a los de Langmuir I y Freundlich.

Si se observa la capacidad máxima de adsorción ($q_m = 98.04 \text{ mg/g}$) con respecto a la DQO, del modelo de Langmuir II, que se alcanza cuando existe la presencia de bacterias sobre la superficie del LQ-1000, se puede observar que es ligeramente superior con respecto al mismo adsorbente sin la presencia de éstas (83.33 mg/g). Este resultado demuestra la actividad biológica de las bacterias, al biodegradar algunos compuestos previamente adsorbidos sobre el carbón aumentando, en consecuencia, la eficiencia de remoción del tratamiento, ya que se combinan dos procesos: La adsorción y la biodegradación.

Si se comparan los valores de capacidad máxima de adsorción (q_m), de la isoterma de Langmuir II, cuando existe la presencia de bacterias sobre la superficie de los adsorbentes, se observa que el LQ-1000 (98.04 mg/g) tiene una capacidad de adsorción de DQO de casi el doble con respecto al coque activado (54.95 mg/g), para el efluente del tratamiento con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Esta diferencia es más significativa en el caso del efluente tratado con el reactivo de Fenton (89.29 mg/g) contra (10.88 mg/g), para LQ-1000 y coque activado (CAPA), respectivamente.

Con respecto a la elección del mejor pretratamiento fisicoquímico se pueden realizar varias discusiones de la Tabla 3.3. Al comparar los valores de capacidad máxima de adsorción de DQO del LQ-1000, con presencia de bacterias sobre su superficie, se observa que, en efecto, el valor ligeramente más alto (98.04 mg/g), corresponde al pretratamiento de coagulación-floculación con sulfato de aluminio con respecto al método de Fenton (89.29 mg/g). Un resultado similar se observa en el caso del LQ-1000 sin bacterias.

Cuando el adsorbente es el coque activado, con presencia de bacterias, el efluente del tratamiento con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mejora significativamente la capacidad máxima de adsorción con respecto al efluente del tratamiento con reactivo de Fenton. La q_m es alrededor de 5 veces superior (54.95 mg/g contra 10.88 mg/g).

Si se comparan los valores de q_m de las isotermas de Langmuir II del coque activado con bacterias, de 54.95 mg/g ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) vs 10.88 mg/g (Fenton), contra k_f de las isotermas de

Freundlich, de 1.16 mg/g ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) vs 7.38 mg/g (Fenton), se observa aparentemente que los resultados son contradictorios, es decir, el modelo de Langmuir II con respecto al de Freundlich indica que el mejor pretratamiento fisicoquímico es distinto. En estos casos la controversia se resuelve comparando y analizando simultáneamente los valores de k_f y de $1/n$.

El efluente del tratamiento con reactivo de Fenton, tratado con coque activado, presenta una k_f (7.38 mg/g) más alta con respecto a la coagulación-floculación (1.16 mg/g), pero una pendiente ($1/n$) demasiado baja (0.0742 contra 0.6863). La pendiente indica que tiene una adsorbabilidad de los compuestos demasiado baja y, por lo tanto, una capacidad de adsorción inferior a la del efluente de coagulación-floculación. Se debe considerar que las k_f (isoterma de Freundlich) de los dos pretratamientos del coque activado, son demasiado pequeñas como para basar el análisis únicamente en esta constante.

En el caso de las isotermas de Freundlich y de Langmuir II para el LQ-1000 con bacterias, si se comparan las k_f (51.68 mg/g vs 26.64 mg/g) con respecto a las q_m (98.04 mg/g vs 89.29 mg/g), ambas coinciden en determinar que, la coagulación-floculación con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, es la opción de tratamiento más eficiente.

Lo anterior se puede atribuir a una disminución de las características de adsorción del conjunto de compuestos que constituye la DQO, debido al proceso de oxidación que se verifica en el método de Fenton.

3.3 Resultados de los reactores continuos (minicolumnas de adsorción)

En las Figuras 3.8 a 3.11 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de adsorción de detergentes, de absorbancia a 254 nm y de oxígeno disuelto en los reactores continuos (PRECAM), de las minicolumnas número 1 y 3 empacadas, respectivamente, con LQ-1000 y coque activado, para el efluente de agua residual pretratada por coagulación-floculación con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Las curvas de las Figuras 3.8 y 3.9 representan la evolución de las relaciones de la concentración final y la concentración inicial de detergentes y de absorbancia medidos en el

laboratorio, en función del volumen de agua tratado por gramo de carbón activado (LQ-1000) o de coque activado, respectivamente.

Al comparar las curvas de ambas figuras se observa claramente que el coque activado no permite remover de manera eficiente detergentes y absorbancia (compuestos aromáticos). En todo el intervalo de V/M evaluado (0-3 L/g), el LQ-1000 permite obtener un efluente con concentraciones residuales entre 40 y 60% menores a los del coque. Se tiene este resultado, incluso en el valor V/M donde se manifiesta una actividad biológica sobre la superficie de las partículas del coque activado (0.5), como se puede observar en la curva de oxígeno disuelto (Figura 3.11).

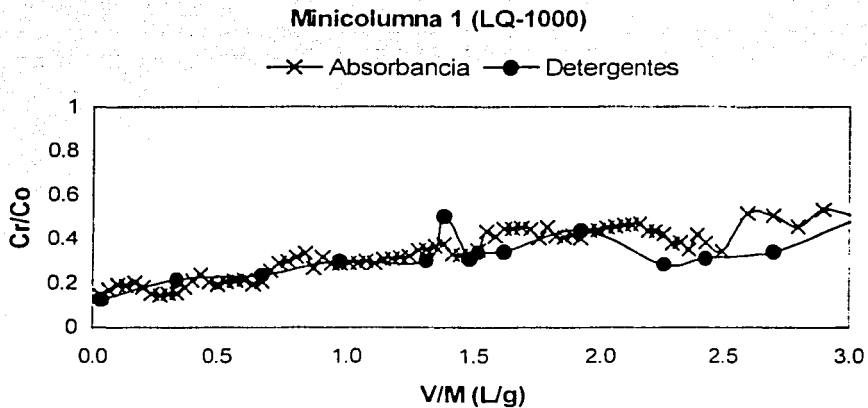


Figura 3.8. Evolución de absorbancia y contenido de detergentes (final / inicial) de la minicolumna 1, de la prueba de adsorción en reactores continuos con LQ-1000, para el agua residual pretratada por coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$

Por otra parte, en las Figuras 3.8 y 3.9 se puede apreciar como la curva de absorbancia aparenta traslaparse sobre la curva de detergentes. Esta observación refuerza la hipótesis mencionada en las pruebas en reactores continuos, la cual plantea que la absorbancia es un parámetro de medición rápida que indica aproximadamente el porcentaje residual de detergentes que contiene un agua residual pretratada con coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y tratada posteriormente con adsorción; en este caso, utilizando columnas.

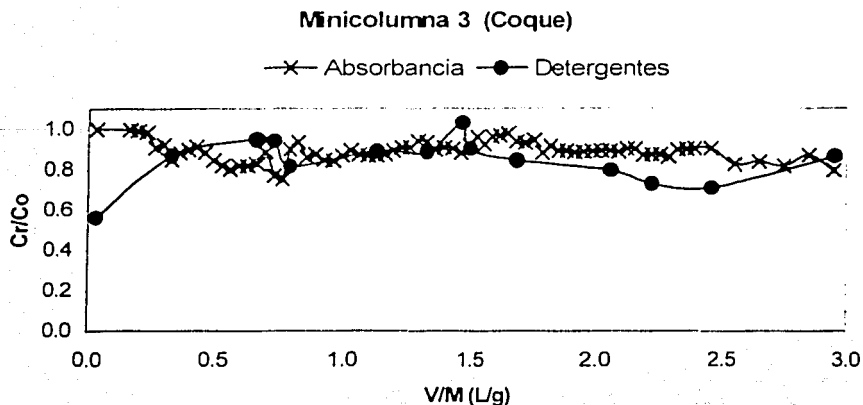


Figura 3.9. Evolución de absorbancia y contenido de detergentes (final / inicial) de la minicolumna 3, de la prueba de adsorción en reactores continuos con coque activado, para el agua residual pretratada por coagulación-floculación

Cabe mencionar que en este inciso no se presentan los resultados obtenidos para las columnas con TCLV= 5min (columnas 2 y 4) debido a que no fueron satisfactorios. Desde el inicio de operación se rebasó el punto de ruptura límite para detergentes ($C/C_0=0.3$). Los datos se ilustran en el Anexo E.

Las Figuras 3.10 y 3.11 muestran la concentración de oxígeno disuelto del influente y del efluente de la minicolumna 1 de adsorción, en función del volumen de agua tratado por gramo de LQ-1000 o de coque activado. Este parámetro se utilizó como indicador de la actividad biológica.

En la Figura 3.10 se puede apreciar cómo el oxígeno disuelto (OD) del agua del efluente de la minicolumna de adsorción presenta una caída significativa al inicio de la operación (relación $V/M = 0$ a 0.2). Posteriormente, el OD se va recuperando hasta alcanzar casi el OD medido en el influente ($V/M = 0.5$). La explicación del consumo de OD dentro de la columna, al inicio de operación, se debe a que los granos de LQ-1000 presentan una cantidad significativa de grupos funcionales en su superficie que son reductores y reaccionan con el OD, el cual tiene

la característica de ser oxidante. El oxígeno ataca las capas estratificadas del borde gráfico (capas paralelas, básicamente planas). Los átomos de los bordes son aproximadamente 20 veces más reactivos que los del plano fundamental (Groso, 1997; Sontheimer *et al.*, 1988). Por lo anterior, se ejerce un consumo de OD al inicio de operación de la columna. Paulatinamente, conforme se agotan los grupos funcionales, se va aumentando la concentración de oxígeno hasta casi alcanzar su concentración inicial de entrada. Sin embargo, el OD vuelve a presentar una caída significativa (entre $V/M = 1.0$ y 1.5) de la cual ya no se recupera. Lo anterior evidencia un consumo de OD por los microorganismos que se fijaron sobre la superficie del carbón, los cuales ejercen una demanda de oxígeno.

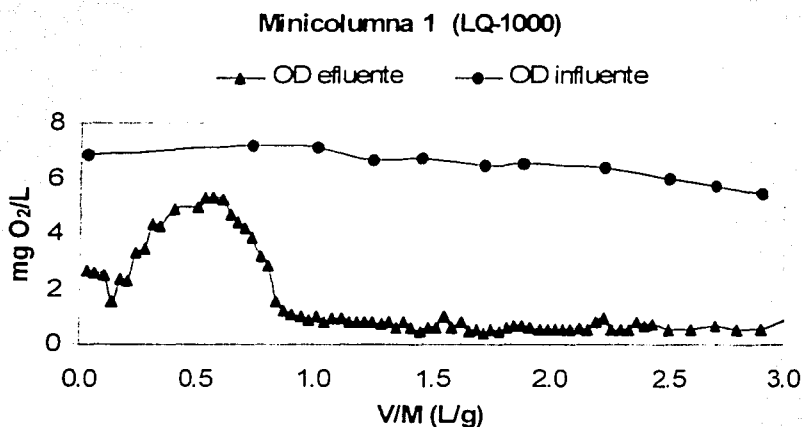


Figura 3.10. Oxígeno disuelto del influente y del effluente, de la minicolumna 1 de adsorción, en función del volumen de agua tratado por gramo de LQ-1000

En la Figura 3.11 puede observarse que existe también una demanda de oxígeno al inicio de operación de la minicolumna número 3 originada nuevamente por los grupos funcionales existentes sobre la superficie del coque; sin embargo, esta disminución del OD es significativamente menor con respecto al LQ-1000 debido a que el coque activado presenta un número mucho menor de grupos funcionales sobre su superficie.

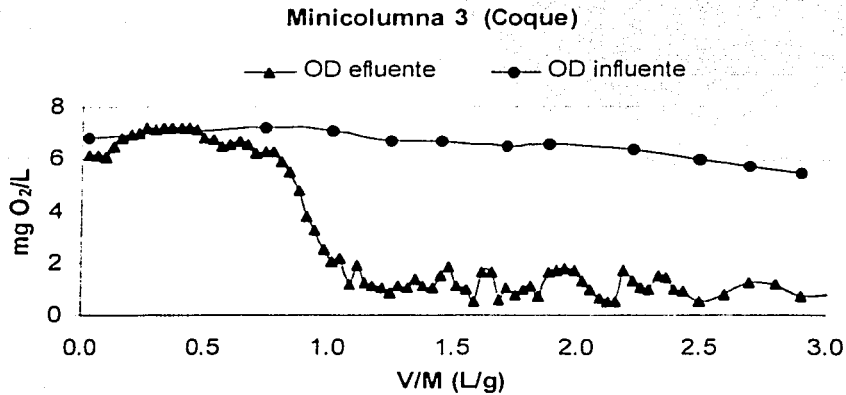
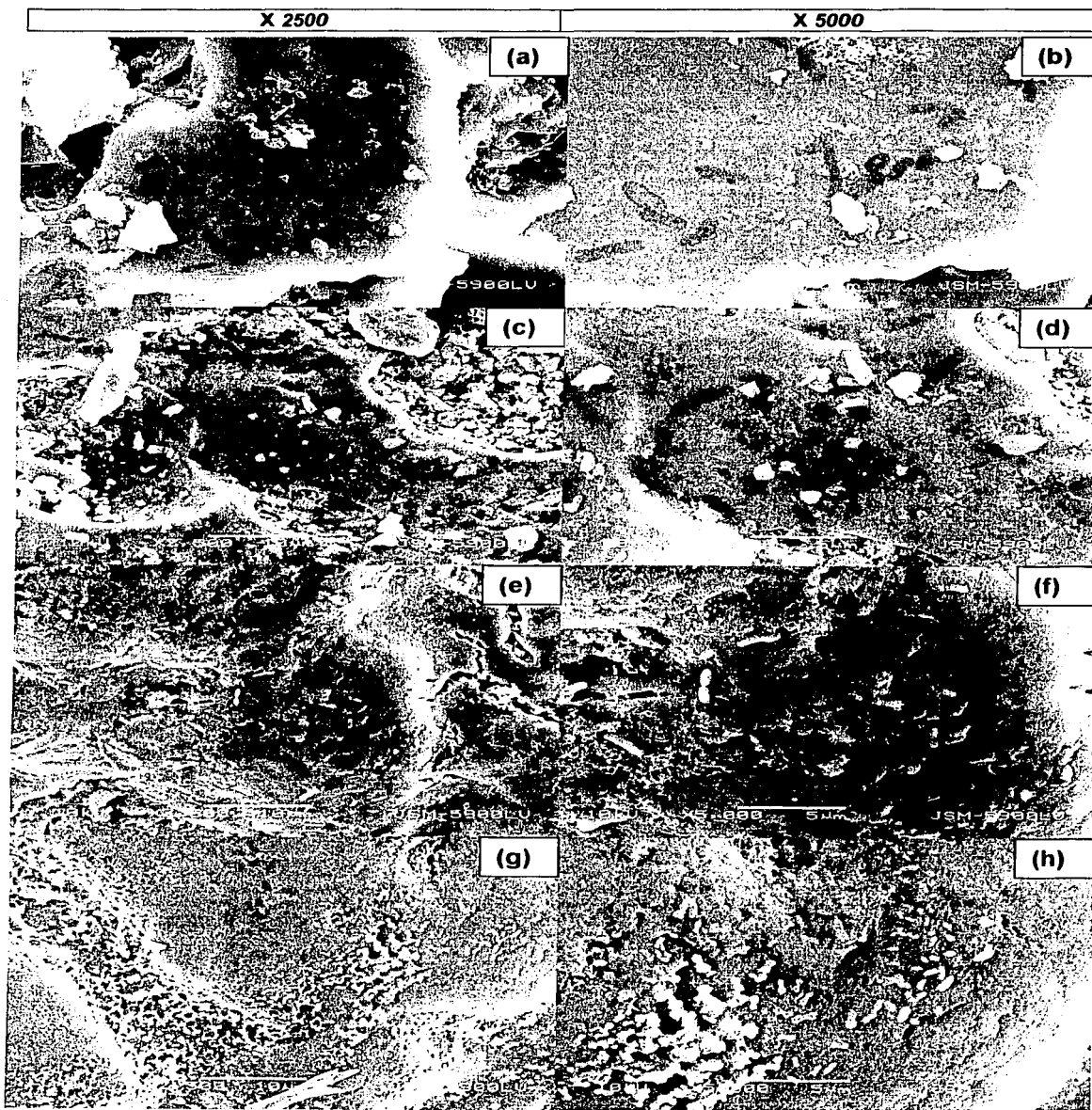


Figura 3.11. Medición de oxígeno disuelto del influente y del efuente, de la minicolumna 3 de adsorción, en función del volumen de agua tratado por gramo de coque activado

La caída de la concentración de oxígeno se puede relacionar con el cambio en la velocidad de saturación del LQ-1000 con detergentes, la cual decrece. La biodegradación de las bacterias de los detergentes aumenta la vida útil del carbón. En el caso del coque activado, la actividad biológica al alargar la vida útil de este material no compensa las bajas capacidades de adsorción que presenta el coque comparado con el LQ-1000.

Otra evidencia de la actividad biológica o biodegradación que se desarrolló en las minicolumnas son las fotografías en el microscopio electrónico. En la Foto 3.2 (a-h) se muestran los detalles de la superficie del LQ-1000 y del coque activado y corroboran la presencia de microorganismos sobre la superficie de los adsorbentes.

La foto 3.2 (a, X 2500) presenta una partícula de LQ-1000 de la columna 1, TCLV= 15 min. Al centro de la partícula y en algunas orillas se observan manchas alargadas de color negro. Éstos son los microorganismos presentes en el carbón. Los microorganismos aparentemente no presentan volumen debido a que al observar al microscopio la muestra de carbón, ésta es secada al vacío por el equipo y, por lo tanto, muchos de los microorganismos presentes en la superficie del carbón pierden agua o volumen y se colapsan al sufrir un proceso de secado brusco.



Fotografías 3.2 (a-h). Detalles de la superficie del LQ-1000 y coque activado con H_3PO_4 , puestos en contacto con agua residual clarificada con $Al_2(SO_4)_3$ en minicolumna empacada (columnas 1 a 4). Las explicaciones de estas fotos se muestran en las páginas 78, 80 y 81

En la foto 3.2 (b, X 5000) se vuelve a observar, en un mayor acercamiento, la misma forma de los microorganismos observados en la foto anterior.

La foto 3.2 (c, X 2500) muestra una partícula de LQ-1000 colectada de la columna 2 (TCLV= 5 min). En la parte inferior derecha de esta foto y, a la vez, en el centro de la misma, se observan estos microorganismos de color blanco con volumen sobre la superficie del carbón. Esta foto también muestra un sinnúmero de partículas, también de color blanco, que no son microorganismos, sino más bien impurezas o sales.

En la foto 3.2 (d, X 5000) se observan manchas alargadas de color negro al centro de la partícula, que son microorganismos. Esta foto es un acercamiento de la foto 3.2 c. La falta de volumen de los microorganismos se debe al mismo fenómeno descrito en la Foto 3.1 (a). Las partículas de color blanco que se encuentran sobre la superficie no son microorganismos, sino, como ya se dijo arriba, impurezas.

La foto 3.2 (e, X 2500) presenta una partícula de la columna 3 (TCLV= 15 min). En esta foto se encuentran algunos microorganismos alargados, en cantidad poco significativa, que presentan volumen y son de color blanco o grisáceo sobre la superficie del carbón. Probablemente, los microorganismos no se fijaron en gran cantidad al haber encontrado una superficie muy lisa.

En la foto 3.2 (f, X 5000) se presenta una ampliación de la foto de la columna 3.2e. Se observan los microorganismos alargados fijados sobre la superficie del carbón. Se puede apreciar que éstos presentan volumen y son de color blanco o grisáceo. La explicación de la presencia de volumen se debe, probablemente, a que el proceso de secado al vacío de la muestra por parte del microscopio, no alcanzó a afectar a estos microorganismos debido a que quedaron protegidos durante el proceso, por situarse en las fisuras del coque.

En la foto 3.2 (g, X 2500), de la columna 4 (TCLV= 5 min), se puede apreciar de forma muy clara un consorcio de microorganismos en una gran fisura del coque. Los microorganismos se fijaron de manera más importante probablemente a que encontraron una superficie más rugosa en la fisura con respecto a la capa externa. El espesor de la película crece al paso de fluido, por los nutrientes que se difunden al interior de la biopelícula y por la materia orgánica

adsorbida en el carbón. La biopelícula crece hasta un máximo y se dan condiciones aerobias y anaerobias en el interior de la biopelícula formada (González y Nava, 1995).

La foto 3.2 (h, X 5000) es un acercamiento de la anterior y se observan en casi toda la foto los microorganismos con volumen sobre la superficie del coque.

3.4 Escalamiento de una columna de adsorción por el método de PRECAM

Los resultados obtenidos en las pruebas en reactores discontinuos (isotermas de adsorción) y en reactores continuos (pruebas con minicolumnas) permiten determinar y calcular los principales parámetros de operación y diseño de una columna prototipo de adsorción. Esos parámetros son:

a) Parámetros de operación

- ❖ Tipo y tamaño de carbón activado granular (CAG) - a determinar
- ❖ Tipos de alimentación a la columna (ascendente o descendente) - a determinar
- ❖ Tiempo de contacto de lecho vacío (TCLV) - a determinar

b) Parámetros de diseño

- ◆ Diámetro de columna (a calcular)
- ◆ Altura de lecho de CAG (a calcular)
- ◆ Altura de la columna (a calcular)
- ◆ Concentración límite del contaminante en el efluente (especificar)
- ◆ Tiempo para sobrepasar la concentración límite (a calcular)
- ◆ Tiempo de saturación del lecho (a calcular)
- ◆ Masa de carbón (a calcular)
- ◆ Frecuencia de retrolavado (a calcular)

Los parámetros de operación se seleccionaron y determinaron en las pruebas con minicolumnas, con base en criterios propuestos para columnas de adsorción instaladas en plantas de tratamiento (AWWA, 1989).

Los parámetros de diseño a calcular se determinaron con base en los resultados obtenidos en las minicolumnas de adsorción y en la metodología de escalamiento de las pruebas con minicolumnas rápidas (AWWA, 1989), considerando una difusividad proporcional. El

escalamiento también utilizó algunas bases y criterios de cálculo recomendados para el diseño de columnas instaladas en plantas de tratamiento.

3.4.1 Consideraciones y bases de diseño

En la Tabla 3.4 se presentan las consideraciones y bases de diseño del escalamiento de las columnas de adsorción, por el método de PRECAM, para los dos tipos de adsorbentes usados.

3.4.2 Parámetros de operación

1) Tipo y tamaño de CAG

Con base en la expresión de escalamiento de las pruebas tipo PRECAM para difusión proporcional (AWWA, 1989)

$$\frac{TCLV_{SC}}{TCLV_{LC}} = \frac{R_{SC}}{R_{LC}} \quad (3-1)$$

donde:

$TCLV_{SC}$ = tiempo de contacto de lecho vacío de la minicolumna (min)

$TCLV_{LC}$ = tiempo de contacto de lecho vacío de la columna prototipo (min)

R_{SC}, R_{LC} = radio equivalente de partícula del CAG de la minicolumna y la columna prototipo (mm)

Se definió el radio equivalente de partícula del prototipo es 0.513 mm, lo que corresponde al tamaño efectivo de un CAG de malla 12 x 40 (AWW9, 1989).

2) Tipo de alimentación a la columna

El tipo de alimentación a la columna fue de flujo ascendente. Este tipo de alimentación ocasiona una expansión del LQ-1000 del 30% y del coque del 15% (valores obtenidos experimentalmente). Se seleccionó este tipo debido a que por el tamaño tan pequeño de la partícula, el flujo descendente, presenta compresión del lecho y pérdidas de carga tan grandes que había fugas frecuentes o disminución de flujo.

Tabla 3.4. Consideraciones y bases de diseño del escalamiento de las columnas de adsorción por el método de PRECAM para los dos tipos de adsorbentes usados

Tipo de CAG	LQ-1000	Coque activado
Gasto de diseño (Q)	150 m ³ /d	150 m ³ /d
Contaminante de remoción (C)	Detergentes	Detergentes
No. minicolumna seleccionada de las pruebas tipo PRECAM	1	3
Tipo de flujo	ascendente	ascendente
Densidad	470 kg/m ³	940 kg/m ³
Porcentaje de expansión del lecho en operación	30%	15%
Tiempo de contacto de lecho vacío (TCLV _{SC}) de la minicolumna seleccionada	170.7 s	170.7 s
Tiempo de contacto de lecho vacío (TCLV _{LC}) simulado en la columna prototipo (columna de diseño)	15 min	15 min
Velocidad del agua	5.2 m/h	5.2 m/h
Número de malla para el tamaño de partícula	12 x 40	12 x 40
Coefficiente de Langmuir (n) de las isotermas de adsorción de detergentes	1.765	0.0645
Material de soporte del lecho	grava fina	grava fina
Espacio libre de seguridad en el tanque de adsorción	5 cm	5 cm
Porcentaje de ruptura de la curva de saturación	0.3	0.87
Tiempo de operación para alcanzar el punto de ruptura (C _r /C _o = 0.3)	30 h	10h
Tiempo de saturación de la columna experimental	a calcular	90 h
Tiempo de retrolavado	12 min	12 min
Porcentaje de expansión por retrolavado	15%	15%
Relación entre altura de carbón (h) y diámetro (d) de la columna *	$\frac{h}{d} = 1.5 \frac{4}{1} \frac{1}{1}$	$\frac{h}{d} = 1.5 \frac{4}{1} \frac{1}{1}$
Carga hidráulica de operación (CH) permitida *	1.4 a 3.4 L/m ² s	1.4 a 3.4 L/m ² s
Carga hidráulica de retrolavado (CH _R) *	6.0 L/m ² s	6.0 L/m ² s
Número mínimo de equipos de adsorción *	2	2

* Criterios de diseño (Reynolds y Richards, 1994; WEF, 1992)

3) Tiempo de contacto de lecho vacío, TCLV y velocidad superficial del agua

El tiempo de contacto de lecho vacío (TCLV) y la velocidad del agua (V), que se simularon para la columna prototipo, fueron respectivamente 15 min y 5.2 m/h. Estos valores corresponden a los intervalos recomendados para columnas de adsorción (AWWA, 1989).

3.4.3 Parámetros de diseño

1) Diámetro de la columna de adsorción (d)

El diámetro se obtiene en función del área (A):

$$d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (3-2)$$

El área se obtiene de la ecuación de continuidad de la hidráulica:

$$Q = AxV \quad (3-3)$$

La velocidad (V) es igual a 5.2 m/h y se considera únicamente la mitad del gasto (Q) debido a que se requieren mínimo dos columnas de adsorción:

$$A = \frac{Q}{V} = \frac{75 \left(\frac{m^3}{d} \right) \left(\frac{d}{24h} \right)}{5.2 \frac{m}{h}} = 0.60m^2$$

Sustituyendo el área en la ecuación (3-2):

$$d = \sqrt{\frac{4(0.60m^2)}{\pi}} = 0.874m$$

Por lo tanto, serán dos columnas con un diámetro $d = 0.87 m$.

2) Altura del lecho de CAG (h)

La altura de lecho de las columnas (h) se obtiene en función de la velocidad (V) y el tiempo de contacto de lecho vacío de la columna prototipo ($TCLV_{LC}$).

$$h = V_{LC} * TCLV_{LC} \quad (3-4)$$

$$h = \left(5.2 \frac{m}{h} \right) (15min) \left(\frac{h}{60min} \right) = 1.3m$$

La altura h debe de incluir el porcentaje de expansión por flujo ascendente, que para el LQ-1000 es del 30%. Por lo anterior, la altura se divide entre 1.3, para dar la altura del lecho del LQ-1000. La altura final de lecho fuera de operación es:

$$h = \frac{1.3m}{1.3} = 1m$$

3) Revisión de la altura y el diámetro

La relación entre la altura del carbón y el diámetro debe cumplir con: $\frac{h}{d} = 1.5 \frac{d^4}{1}$. Se revisa el diseño considerando la expansión del carbón que se presentará por flujo ascendente ($h=1.3 m$):

$$\frac{h}{d} = \frac{1.3m}{0.87m} = 1.5$$

Por lo tanto, se demuestra que la altura (H) y el diámetro (d) calculados por las ecuaciones de escalamiento de las pruebas tipo PRECAM cumplen con este criterio de diseño de columnas instaladas en plantas (Reynolds y Richards, 1994).

También se realiza la revisión por carga hidráulica (CH) que debe estar contenida entre 1.4 y 3.4 $L/m^2 s$,

$$CH = \frac{Q}{A} \tag{3-5}$$

$$CH = \frac{75.000 \frac{L}{d} \left(\frac{d}{86,400s} \right)}{0.60m^2} = 1.45 \frac{L}{m^2s}$$

Se acepta la carga hidráulica que se presenta en las columnas.

4) Altura del tanque de adsorción (H)

La altura del tanque (H) se calcula en función del porcentaje de expansión del material por retrolavado, adicional a la expansión presente por tipo de flujo ascendente; del material de soporte del carbón y del espacio libre de seguridad.

Se considera una expansión adicional por retrolavado del 15%. 30 cm de material de soporte (grava fina) y 5 cm de espacio libre de seguridad. Por lo tanto, se tiene que la altura del tanque (H) es:

$$H = 1.30m * 1.15 + 0.30m + 0.05m = 1.85m$$

5) Concentración límite de detergentes en el efluente

La concentración límite de detergentes en el efluente será de $C/C_0=0.3$, igual a 1.3 mg/L.

6) Tiempo para sobrepasar la concentración límite

De acuerdo a la curva de saturación de la columna 1 para la remoción de detergentes el punto de ruptura ($C/C_0= 0.30$) se presentó cuando habían transcurrido 30 h de operación.

Se utiliza la ecuación (3-6) de escalamiento para calcular el tiempo de operación en horas de la columna prototipo antes sobrepasar la concentración límite de detergentes.

$$\frac{TCLV_{sc}}{TCLV_{lc}} = \frac{tr_{sc}}{tr_{lc}} \tag{3-6}$$

donde

tr_{sc} = tiempo de ruptura de la minicolumna = 30 h

tr_{lc} = tiempo de ruptura de la columna prototipo

Sustituyendo en la ecuación (3-6) se tiene:

$$\frac{170.7s}{(15min)\left(\frac{60s}{min}\right)} = \frac{30h}{tr_{lc}} \tag{3-7}$$

De la ecuación (3-7) se despeja tr_{lc}

$$tr_{lc} = \frac{900s(30h)}{170.7s} = 158h$$

$$tr_{lc} = 158h\left(\frac{d}{24h}\right) = 6.6d$$

Por lo tanto, el tiempo de operación de las columnas, antes de sobrepasar la concentración límite, será de aproximadamente 7 días.

7) Tiempo de saturación de lecho

Para calcular el tiempo de saturación del lecho de la columna prototipo primero se debe obtener el tiempo de saturación de la minicolumna 1, en la cual se realizó la experimentación.

Tiempo de saturación de la minicolumna 1

Como no se llegó al tiempo de saturación (t_{sc}) de la minicolumna 1, este tiempo se puede obtener por medio de la ecuación de Clark *et al.*, (2000).

$$C^{n-1} = \left(\frac{C_0}{1 + A e^{-rt}} \right)^{n-1} \tag{3-8}$$

La forma lineal de la ecuación (3-8) es la ecuación (3-9)

$$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = \ln A - rt \tag{3-9}$$

Se utilizan los datos de la curva de saturación, de remoción de detergentes, de la prueba tipo PRECAM de la minicolumna 1 para hacer la gráfica de la ecuación linealizada de Clark:

$$t \text{ vs } \ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right]$$

La gráfica de la ecuación (3-9) se presenta en la Figura 3.12.

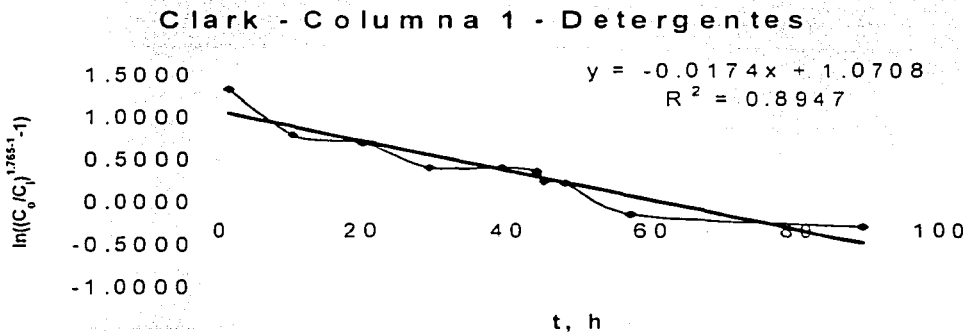


Figura 3.12. Gráfica de la ecuación linealizada de Clark de la prueba tipo PRECAM de la minicolumna 1

La ecuación de la recta de la gráfica de Clark es la siguiente:

$$y = -0.0174x + 1.0708$$

La pendiente (m) es igual a -0.0174 y la ordenada al origen (A) es igual a 1.0708 . El valor de n es igual a 1.765 , obtenido de las isotermas de adsorción (Freundlich) de detergentes para LQ-1000 sin bacterias. La saturación del carbón se alcanza cuando la relación de C_0/C se aproxima a 1. Entonces se sustituyen los valores de m , de A , de n , y de C_0/C , en la ecuación (3-9):

$$\ln \left[\left(\frac{4.3}{4.2} \right)^{1.765-1} - 1 \right] = \ln 1.0708 - 0.0174 t_s$$

de donde se despeja el tiempo de saturación t_s de la columna 1:

$$t_s = 230 \text{ h}$$

El tiempo de saturación (t_s) de la minicolumna 1 (LQ-1000) es de 230 h.

Cálculo del tiempo de saturación de la columna prototipo

Se utiliza la ecuación (3-10) de escalamiento para calcular el tiempo de operación en horas de la columna prototipo antes de alcanzar la saturación.

$$\frac{TCLV_{SC}}{TCLV_{LC}} = \frac{t_{SC}}{t_{LC}} \quad (3-10)$$

donde

t_{SC} = tiempo de saturación de la minicolumna (calculado por Clark) = 230 h

t_{LC} = tiempo de saturación de la columna prototipo

Sustituyendo en la ecuación (3-10) se tiene:

$$170.7s \left(\frac{60s}{min} \right) = \frac{230h}{t_{LC}} \quad (3-11)$$

de la ecuación (3-11) se despeja t_{LC}

$$t_{LC} = \frac{900s(230h)}{170.7s} = 1.213h$$

entonces, el tiempo de saturación (t_{LC}) de la columna prototipo es:

$$t_{LC} = 1.213h \left(\frac{d}{24h} \right) = 51d$$

8) Masa de carbón

La masa de carbón se realiza en función del volumen que ocupa el adsorbente.

Volumen (Vol) de adsorbente (LQ-1000)

El volumen de adsorbente se calcula con el área y la altura del lecho, fuera de operación:

$$Vol = Axh = (0.60m^2)(1.0m) = 0.60m^3 \quad (3-12)$$

Cálculo de la masa de carbón (M_{sc})

La masa de carbón se calcula con la ecuación (3-13), en función del volumen y la densidad del material:

$$M_{sc} = Vol \times \rho \quad (3-13)$$

$$M_{sc} = (0.60m^3) \left(470 \frac{kg}{m^3} \right) = 282kg$$

Por lo tanto, la masa total de carbón que se necesita por cada columna es de 282 kg.

La masa total de carbón incluyendo las dos columnas es de 567 kg.

9) Frecuencia de retrolavado

La frecuencia de retrolavado es igual al tiempo de operación de las columnas de adsorción, antes de sobrepasar la concentración límite, por lo tanto, es igual a 7 días.

Volumen de agua necesario para realizar el retrolavado (V_R)

Para calcular el volumen de agua necesario para llevar a cabo los retrolavados se necesita el tiempo de duración de cada retrolavado ($t_R = 12 \text{ min}$), la carga hidráulica necesaria para llevar a cabo el retrolavado de manera adecuada ($CH_R = 6.0 \text{ L/m}^2 \text{ s}$) y el área de la columna. Entonces se obtiene el volumen de agua de retrolavado con la ecuación (3-14):

$$V_R = (t_R)(CH_R)(A) \quad (3-14)$$

$$V_R = (12 \text{ min}) \left(\frac{60s}{\text{min}} \right) \left(6.0 \frac{L}{m^2 \cdot s} \right) (0.60m^2) = 2.592L$$

Por lo tanto, se necesitan 2.6 m³ de agua por retrolavado.

En la Tabla 3.5 se especifican y comparan cada parámetro de operación y de diseño para columnas prototipo empacadas con un carbón activado comercial (LQ-1000) o con coque activado con H₃PO₄ (CAPA). Los cálculos se presentaron sólo para el caso del LQ-1000, considerando los datos específicos para este adsorbente.

Tabla 3.5. Especificaciones finales de operación y diseño del LQ-1000 y CAPA comparadas con las de un equipo comercial marca Aquor

Tipo de carbón	LQ-1000	CAPA	Equipo comercial
Gasto total	150 m ³ /d	150 m ³ /d	150 m ³ /d
Número de columnas de adsorción	2	2	2
Gasto por columna	75 m ³ /d	75 m ³ /d	75 m ³ /d
Tipo de flujo	ascendente	ascendente	descendente
Número de malla del CAG	12 x 40	12 x 40	-----
Material de soporte	grava fina	grava fina	grava fina
Altura del tanque	1.75 m	1.65 m	1.52 m
Altura de carbón en operación	1.3 m	1.3 m	1.01 m
Diámetro del tanque	0.87 m	0.87 m	0.91 m
Volumen de material	0.60 m ³	0.78 m ³	-----
Masa de carbón por columna	282 kg	640 kg	254 kg
Masa total de carbón	564 kg	1,280 kg	508 kg
Tiempo de contacto	15 min	15 min	5.0 min
Gasto de retrolavado	3.6 L/s m ³ /d	3.6 L/s m ³ /d	2.0 L/s
Tiempo de retrolavado	12 min	12 min	12 min
Volumen de agua de retrolavado	2.6 m ³	2.6 m ³	1.4 m ³
Frecuencia de retrolavado	7 días	2 días	-----
Porcentaje de expansión	30 %	15 %	30 %
Tiempo de saturación	51 d	20 d	-----

En la Tabla 3.5 se puede observar que las especificaciones finales de operación y diseño, de la columna de adsorción obtenida en este trabajo para el carbón activado comercial (LQ-

1000), son comparables a las especificadas para un equipo comercial existente en el mercado (marca Mas Pure).

Aunque las pruebas tipo PRECAM arrojan resultados comparables a las pruebas piloto, los métodos de diseño de columnas de adsorción, conocidos para pruebas piloto, no pueden ser alimentados directamente con los resultados obtenidos de esas pruebas tipo PRECAM debido, principalmente, a que el tamaño de partícula y el gasto de la prueba tipo PRECAM son muy pequeños en comparación con una prueba piloto, la cual utiliza el mismo tamaño de partícula de las columnas de diseño en operación y un gasto mucho mayor. Sin embargo, es importante señalar que el método de escalamiento de esta prueba tipo PRECAM es un método muy sencillo de aplicar.

Entre las ventajas que se pueden mencionar al utilizar la prueba tipo PRECAM con respecto a las columnas piloto se encuentran las siguientes: Menor costo al montar la prueba debido a que se utiliza material a pequeña escala (bombas, columnas, tubería, material adsorbente), facilidad de la instalación y de operación de la prueba, menor volumen de agua que se requiere para concluir la prueba y menor tiempo necesario para alcanzar la saturación de las columnas. Con respecto a lo último, se puede señalar que la saturación de la minicolumna 1, en la experimentación de este trabajo fue de 10 días, en comparación con una columna piloto que pudo haber tardado varias semanas en saturarse. En resumen, se obtienen ahorros económicos y de tiempo.

En el Anexo F se presenta un ejemplo de cálculo de diseño de una columna de adsorción por el método de lechos en movimiento a contraflujo. Este es un método utilizado para el diseño de columnas y puede ser alimentado a partir de pruebas en columnas piloto o de pruebas de isothermas de adsorción realizadas en reactores discontinuos. Para realizar el cálculo se utilizó información de la prueba tipo PRECAM de este trabajo. Sin embargo, se propone una pequeña modificación en la metodología para obtener un resultado comparable, tomando como referencia la masa de carbón, al método de escalamiento de esta prueba tipo PRECAM, desarrollado en este inciso.

3.5 Estimación de costos del proceso

En este inciso se realiza un análisis económico para comparar dos sistemas de adsorción que emplean dos diferentes adsorbentes que han sido evaluados técnicamente en este trabajo, el LQ-1000 y el coque activado, y determinar cuál de estos dos resulta económicamente más factible. La información técnica que se utiliza es la mostrada en la Tabla 3.5, que señala las especificaciones finales de operación y diseño de las columnas empacadas con estos dos adsorbentes. Para determinar lo anterior se deben de considerar 3 escenarios posibles que se describen a continuación.

1. Reposición del adsorbente agotado por adsorbente virgen y disposición final del primero en un lugar de confinamiento.
2. Regeneración del carbón gastado en una empresa especializada cercana al lugar de instalación de los sistemas de adsorción. Es importante señalar que en cada regeneración existe una pérdida del 5% de material adsorbente.
3. Regeneración del carbón gastado mediante una pequeña planta de regeneración situada en el mismo lugar de la instalación de los sistemas de adsorción.

El tercer escenario, el cual contempla la reactivación en el sitio de operación de la planta de tratamiento, se descarta completamente debido a que la factibilidad de un proyecto de inversión de esta índole empieza a ser viable cuando se presenta una tasa de agotamiento del adsorbente mayor a 200 kg/d (Sontheimer *et al.*, 1988). Esta velocidad queda muy por arriba de las velocidades de agotamiento que se presentan en este caso, las cuales son para el LQ-1000 de 11 kg/d y para el coque de 67 kg/d, según Tabla 3.4.

En el caso de los escenarios 1 y 2 deben realizarse los análisis de costos.

3.5.1 Consideraciones técnicas del anteproyecto

El sistema de adsorción escalado será instalado como una unidad de operación de una planta piloto de tratamiento de aguas residuales con fines de recarga, la cual involucra las siguientes operaciones de tratamiento: Pretratamiento, coagulación-floculación,

sedimentación, filtración, adsorción, aeración, intercambio iónico, ósmosis inversa y desinfección. El análisis sólo se realiza para el sistema de adsorción con el objetivo de comparar los costos de los dos adsorbentes analizados en este trabajo. No considera de manera exhaustiva los costos totales de operación y mantenimiento debido a que no se dispone de información.

La planta piloto será ubicada en la Zona de Lago de la Ciudad de México, delegación Venustiano Carranza. El sistema de adsorción piloto que se instalará tratará un flujo de 150 m³/d. El sistema de adsorción consta de equipos auxiliares de alimentación de agua que utiliza 3 bombas centrífugas de alta presión, 2 en operación y 1 de reserva; de 2 columnas metálicas de adsorción cubiertas con recubrimiento epóxico, empacadas con material adsorbente y de un control digital de operación automática del sistema.

3.5.2 Presupuesto de inversión inicial para el escenario número 1

El punto inicial para realizar el análisis económico es precisar el monto de la inversión inicial requerida para la instalación y puesta en marcha de los sistemas de adsorción.

Inversión inicial

Se consideran únicamente como inversión inicial los siguientes conceptos del sistema de adsorción: Maquinaria y equipo, obra civil, montaje e instalación y gastos preoperativos (ingeniería de detalle y capacitación de personal).

No se considera dentro de este análisis la inversión necesaria ni los costos de construcción y de operación de las demás unidades de tratamiento y de las áreas comunes; como es el terreno necesario para la construcción de la planta, las oficinas administrativas, el estacionamiento, el alumbrado, etc. Tampoco se considera el equipo de laboratorio, de oficina y de transporte; ni ninguna otra instalación o equipo que no tenga que ver directamente con la operación de los sistemas de adsorción.

Para este caso la inversión inicial está comprendida por la Tabla 3.6:

TABLA 3.6. Inversión inicial (Escenario No. 1)

CONCEPTO	LQ-1000 MONTO (\$)	COQUE ACTIVADO MONTO (\$)
Maquinaria y equipo	118.520.00	120.504.00
Obra civil	21.560.00	21.560.00
Montaje e instalación	23.704.00	23.704.00
Gastos preoperativos		
Ingeniería de detalle	8.190.00	8.190.00
Capacitación de personal	3.280.00	3.280.00
Total de la inversión inicial	175,254.00	177,238.00

A continuación se describe cada uno de estos conceptos de la inversión inicial.

Maquinaria y equipo

Comprende los dos tanques de contacto, empacados con el material adsorbente y el material de soporte, las dos unidades digitales de operación y las tres bombas centrífugas de alta presión.

Obra civil

Para este análisis se considera la realización de la cimentación de las dos columnas metálicas y el acondicionamiento del cuarto de máquinas de las bombas de inyección.

Instalación y montaje

Comprende los gastos de los materiales y la mano de obra de instalaciones hidráulicas y eléctricas del sistema de adsorción. Actividad en la cual se engloba el armado y conexión de las bombas y de las dos unidades de adsorción. Se considera alrededor del 20% del costo de maquinaria y equipo, según experiencia propia.

Gastos preoperativos

Incluye el costo para la elaboración de la ingeniería de detalle, con base en la información técnica, elaborada para este propósito y la capacitación del personal.

3.5.3 Presupuesto de costos de operación y mantenimiento para el escenario número 1

Después de precisar el monto de la inversión inicial requerida para la instalación y puesta en marcha de los sistemas de adsorción, se necesitan conocer los costos de operación y mantenimiento, los cuales involucran los siguientes conceptos: Materia prima incluyendo el transporte, confinamiento del material gastado incluyendo el transporte, mano de obra de operación, servicios auxiliares (energía eléctrica y agua de retrolavado) y mantenimiento preventivo del equipo. El costo del tratamiento del agua de retrolavado no se considera para efecto de este análisis por quedar fuera de los alcances de este capítulo; sin embargo, si se debe tomar en cuenta en un cálculo real, cuando el agua es retornada a cualquier otro tratamiento previo al de adsorción o cuando ésta recibe un tratamiento especial.

Los costos de operación y mantenimiento para este escenario están comprendidos en la Tabla 3.7 y posteriormente se describen cada uno de estos conceptos.

TABLA 3.7. Costos de operación y mantenimiento (Escenario No. 1)

CONCEPTO	LQ-1000 MONTO (\$)	COQUE ACTIVADO MONTO (\$)
Materia prima incluyendo transporte	110,011.00	492,896.00
Confinamiento del material gastado		
Confinamiento	4,015.00	23,360.00
Transporte	50,000.00	100,000.00
Mano de obra de operación	20,800.00	27,560.00
Servicios auxiliares		
Energía eléctrica	88,629.00	88,629.00
Agua de retrolavado	3,240.00	3,240.00
Mantenimiento preventivo del equipo	5,926.00	5,926.00
Total	282,621.00	741,611.00

Costo de la materia prima

El costo de la materia prima se determina con base en los requerimientos de adsorbente del sistema de adsorción. El costo del coque activado virgen se calculó en un estudio previo (Cardona-Gallo, 2000) de \$ 21.10 / kg. En la Tabla 3.8 se desglosa este costo para los dos adsorbentes.

TABLA 3.8. Costos de la materia prima con transporte (Escenario No. 1)

Adsorbente	Velocidad de agotamiento kg / d	Adsorbente Virgen \$ / kg	Adsorbente virgen \$ / d	Costo anual (\$)
LQ-1000	11	27.40	301.40	110,011.00
Coque Activado	64	21.10	1,350.40	492,896.00

Costo del confinamiento (incluye el transporte)

El lugar de confinamiento se encuentra en la Cd. de Monterrey (RIMSA). El costo de confinamiento es de \$ 1.00 / kg (Ramírez-Zamora *et al.*, 2000c). En la Tabla 3.9 se desglosa el costo del confinamiento para los dos adsorbentes.

TABLA 3.9. Costos del confinamiento (Escenario No. 1)

Adsorbente	Velocidad de agotamiento (kg / d)	Adsorbente agotado por año (Ton / año)	Costo del confinamiento (\$)	Capacidad del transporte (Ton)
LQ-1000	11	4.015	4,015.00	18
Coque activado	64	23.36	23,360.00	18

Continuación de la Tabla 3.9

Adsorbente	No. viajes totales por año	Costo del Transporte por km (\$ / km)	Distancia al Confinamiento (km)	Costo del transporte por año incluyendo el regreso (\$)
LQ-1000	1	25	1,000	50,000
Coque activado	2	25	1,000	100,000

Mano de obra de operación

Para realizar la operación de las dos columnas de adsorción se requieren de 400 horas hombre anuales del costo de un operador con un sueldo de \$52.00 por hora para el LQ-1000 y 530 horas para el coque activado. El sueldo incluye las prestaciones que marca la ley. Se requieren más horas hombre para el coque activado que para el LQ-1000 debido a que el cambio de medio filtrante se realiza más seguido para el primer adsorbente debido a que se agota más rápido.

Servicios auxiliares

Energía eléctrica. El costo de la energía eléctrica se considera únicamente para los equipos auxiliares, que son las bombas de inyección, debido a que el consumo, de la unidad digital de operación automática de los filtros, es prácticamente nulo. En la Tabla 3.10 se presenta el cálculo de este costo.

TABLA 3.10. Costos de la energía eléctrica (Escenario No. 1)

Adsorbente	No. de bombas	Potencia instalada (HP)	Potencia usada (HP)	Consumo (kW h)	Costo del kW h (\$)	Costo anual (\$ / año)
LQ-1000	3	15	10	7.5	1 349	88,629
Coque activado	3	15	10	7.5	1 349	88,629

Agua. Para ambos equipos (LQ-1000 y coque activado) el retrolavado se realiza cada semana, el tiempo de retrolavado es de 12 minutos y el gasto de retrolavado es de 3.6 L/s, según Tabla 3.4. En la Tabla 3.10 se presenta el cálculo de este costo.

TABLA 3.11. Costos del agua de retrolavado (Escenario No. 1)

Adsorbente	Tiempo de retrolavado (min)	Gasto de retrolavado (L/s)	Volumen de agua por retrolavado (m ³)	Volumen de agua por año (m ³)	Número de columnas de adsorción
LQ-1000	12	3.6	2.6	135	2
Coque activado	12	3.6	2.6	135	2

Continuación de la Tabla 3.11

Adsorbente	Volumen de agua total por año de las 2 columnas (m ³)	Costo del agua tratada para retrolavado (\$/m ³)	Costo anual total del agua tratada para retrolavado (\$/año)
LQ-1000	270	12.00	3,240
Coque activado	270	12.00	3,240

Mantenimiento preventivo

Como mantenimiento preventivo de los equipos se considera alrededor de un 5% del costo inicial de la maquinaria y equipo (Baca, 1995).

3.5.4 Presupuesto de inversión inicial para el escenario número 2

La inversión inicial para el escenario número dos de las columnas de adsorción empacadas con LQ-1000 y con coque activado no varía con respecto a la inversión inicial del escenario número uno. Lo que sí varía para este escenario son los costos totales de operación y mantenimiento.

3.5.5 Presupuesto de costos de operación y mantenimiento para el escenario número 2

Costo de regeneración (incluye el transporte)

En este escenario el costo de confinamiento que se considera en el escenario número 1 se sustituye por el costo de regeneración. También se debe considerar el costo de transporte

del material adsorbente usado a la planta especializada de regeneración. En las Tablas 3.12 y 3.13 se muestran los costos de regeneración y de transporte de los dos adsorbentes.

TABLA 3.12. Costos de regeneración (Escenario No 2)

Adsorbente	Tasa de agotamiento (kg/d)	Costo de regeneración (\$/kg)	Costo diario de regeneración (\$)	Costo anual de regeneración (\$)
LQ-1000	11	18.92	208.12	75,964.00
Coque activado	64	18.92	1,210.88	441,971.00

TABLA 3.13. Costos de transporte (Escenario No. 2)

Adsorbente	Tiempo de saturación (d)	Núm. de viajes anuales a la planta de regeneración	Costo de transporte (\$/km)	Distancia total de recorrido a la planta (km)	Costo anual de transporte incluyendo el regreso (\$)
LQ-1000	51	8	25	130	52,000
Coque activado	20	19	25	130	123,500

Costo de la materia prima

En este escenario, dentro del costo de la materia prima, se considera una recarga de material adicional de reserva que se usará cuando se envíe por primera vez el material original del equipo a la regeneración en la planta especializada. También se considera el 5% de material adicional provocado por las pérdidas de material en cada regeneración (Reynolds y Richards, 1994). En la Tabla 3.14 se presenta el cálculo de estos dos costos.

TABLA 3.14. Costo de la materia prima (Escenario No. 2)

Adsorbente	Masa total de carbón de las 2 columnas (kg)	Número de regeneraciones por año	Masa de carbón del 5% de pérdidas, anual (kg)	Costo del adsorbente (\$/kg)	Costo anual por pérdidas (\$/año)
LQ-1000	564	8	226	27.40	6,192.00
Coque activado	1,280	19	1,216	21.10	25,658.00

Continuación de la Tabla 3.14

Adsorbente	Masa total de carbón de las 2 columnas (kg)	Costo del adsorbente (\$/kg)	Costo anual por material de reserva (\$)	Costo anual material de reserva + pérdidas (\$)
LQ-1000	564	27.40	15,454.00	21,646.00
Coque activado	1,280	21.10	27,008	52,666.00

Mano de obra de operación

En este escenario número 2 se consideran las mismas horas de trabajo para ambos adsorbentes que para el escenario número 1 debido a que la operación del sistema de adsorción no varía en función del origen del adsorbente. Por lo tanto, el costo de la mano de obra, de ambos adsorbentes, para el escenario número 2 permanece igual que para el escenario número 1.

Servicios auxiliares y mantenimiento preventivo

El costo de los servicios auxiliares y del mantenimiento preventivo no varía para el escenario número 2 con respecto al escenario número 1.

En la Tabla 3.15 se muestra el resumen de la inversión inicial y los costos totales de operación y mantenimiento para los dos escenarios posibles de ambos adsorbentes.

TABLA 3.15. Resumen de la inversión inicial y de los costos anuales de los dos adsorbentes para los dos escenarios posibles

	LQ-1000		Coque activado	
	Escenario 1	Escenario 2	Escenario 1	Escenario 2
Inversión Inicial				
Maquinaria y equipo	\$118,520.00	\$118,520.00	\$120,504.00	\$120,504.00
Obra civil	\$21,560.00	\$21,560.00	\$21,560.00	\$21,560.00
Montaje e instalación	\$23,704.00	\$23,704.00	\$23,704.00	\$23,704.00
Gastos preoperativos				
Ingeniería de detalle	\$8,190.00	\$8,190.00	\$8,190.00	\$8,190.00
Capacitación de personal	\$3,280.00	\$3,280.00	\$3,280.00	\$3,280.00
Total	\$175,254.00	\$175,254.00	\$177,238.00	\$177,238.00
Costos totales de operación y mantenimiento				
Material incluyendo transporte	\$110,011.00	\$21,646.00	\$492,895.00	\$52,666.00
Confinamiento del material gastado				
Confinamiento	\$4,015.00	-----	\$23,360.00	-----
Transporte	\$50,000.00	-----	\$100,000.00	-----
Regeneración del material gastado				
Regeneración	-----	\$75,964.00	-----	\$441,971.00
Transporte	-----	\$52,000.00	-----	\$123,500.00
Mano de obra de operación	\$20,800.00	\$20,800.00	\$27,560.00	\$27,560.00
Servicios auxiliares				
Energía eléctrica	\$88,629.00	\$88,629.00	\$88,629.00	\$88,629.00
Agua de retrolavado	\$3,240.00	\$3,240.00	\$3,240.00	\$3,240.00
Mantenimiento preventivo del equipo	\$5,926.00	\$5,926.00	\$5,926.00	\$5,926.00
Total	\$282,621.00	\$268,205.00	\$741,611.00	\$743,492.00
Agua tratada por día (m ³)	150	150	150	150
Agua tratada por año (m ³)	54,750	54,750	54,750	54,750
Costo del agua tratada (\$/m ³)	5.16	4.90	13.55	13.58

Se puede observar en la Tabla 3.15 que la inversión inicial que se requiere para un determinado adsorbente en ambos escenarios es la misma, pero para el LQ-1000 es

ligeramente menor que para el coque activado. Esta ligera variación en la inversión inicial entre uno y otro adsorbente no es determinante para la selección final del adsorbente.

Se puede observar también en la Tabla 3.15, que los costos de operación del sistema de adsorción con coque activado son alrededor de 2.5 veces más caros con respecto al mismo sistema empacado con LQ-1000, para ambos escenarios.

Para el LQ-1000, que es el adsorbente más factible económicamente, la regeneración de carbón usado en una planta exterior especializada, es alrededor de 5% más económica que la sustitución por carbón virgen y confinamiento del material de desecho. Lo anterior se debe principalmente a los costos tan altos de transporte que se requieren para enviar a confinamiento el material de desecho en la ciudad de Monterrey. En el caso del coque activado, resultan económicamente similares los dos escenarios.

Es más factible económicamente sustituir el carbón usado por carbón virgen y enviar el material de desecho a confinamiento, siempre y cuando se presenten medianos requerimientos de carbón (kg/d) en la planta de tratamiento y el lugar de confinamiento se encuentre situado a una distancia no muy lejana al lugar de la planta de tratamiento. Por el contrario, cuando se presentan altos requerimientos de carbón es mejor regenerarlo. Sin embargo se debe de tomar en cuenta que siempre será mejor reutilizar un material de desecho que crear un foco de contaminación confinándolo por mucho tiempo.

El cálculo anterior es una estimación muy preliminar de los costos de un sistema de adsorción de una planta piloto de tratamiento. La inversión inicial real sólo puede determinarse con la realización de la ingeniería de detalle y, posteriormente, los costos de operación y mantenimiento reales pueden determinarse mediante la operación de la planta piloto. Sin embargo, resulta útil para comparar la conveniencia de utilizar alguno de los dos adsorbentes analizados en este trabajo.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos en este estudio permiten concluir de manera global que los procesos de adsorción y bioadsorción con coque activado para la eliminación de detergentes a concentraciones inferiores a 1.3 mg/L, no son viables para este propósito. Lo anterior se determinó a partir de las siguientes conclusiones parciales obtenidas en las pruebas de laboratorio y en un análisis económico muy preliminar presentado en el capítulo de Resultados y discusión:

1. Las propiedades de adsorción de macromoléculas por el coque se elevan significativamente después de su activación con ácido fosfórico y, al mismo tiempo, mejora su capacidad de adsorción. Sin embargo, la eficiencia de remoción de moléculas de tamaño medio del coque activado, como es el caso del I_2 (Índice de yodo), es inferior a la obtenida por el carbón activado comercial (LQ-1000).
2. Existe una actividad biológica de los microorganismos fijados espontáneamente sobre la superficie del coque activado como lo demuestra la disminución del oxígeno disuelto medido en el efluente, comparado con el contenido del influente, y las fotografías en microscopio electrónico, tomadas de la superficie del carbón posteriormente a la finalización de las pruebas rápidas de adsorción en minicolumnas a régimen continuo. Esta actividad, en términos de consumo de oxígeno, es similar a la observada para el carbón activado comercial LQ 1000.
3. El tiempo de saturación del coque es menor comparado con respecto al LQ-1000. Lo anterior provoca que los requerimientos de coque (kg/d) sean más altos y que, a pesar de los costos más bajo de adquisición del coque, los costos de operación y mantenimiento sean del doble de los del LQ-1000.
4. Las columnas de diseño de adsorción por coque activado requieren más material con respecto a las de LQ-1000 y, por consiguiente, requieren mayor costo de inversión.

5. Las dimensiones, calculadas del sistema de adsorción para el LQ-1000 son relativamente similares a las de un equipo comercial con aproximadamente la misma cantidad de carbón activado.
6. Cuando se presentan requerimientos de carbón muy bajos (< 20 kg/d), como se presentó en el cálculo del LQ-1000 de este trabajo, la opción más viable de operación es la adquisición de material virgen y el envío del material de desecho a confinamiento, siempre y cuando los costos de transporte no sean demasiado altos causados por la distancia elevada entre la planta de tratamiento y el sitio de confinamiento. Cuando los requerimientos de carbón son un poco mayores, la opción más viable es enviar el carbón a regeneración a una planta especializada externa. Cuando la velocidad de agotamiento de carbón es muy elevada (> 200 kg/d) la mejor opción es la instalación de una planta de regeneración en el sitio.
7. La calidad del efluente obtenida de las minicolumnas de coque activado, con pretratamiento de coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$, no es suficiente para que el efluente pueda ser utilizado directamente en reúsos que involucren el contacto directo con las personas, debido a que la DQO sobrepasa los 80 mg/L.

Además, en este estudio se pusieron en evidencia otras conclusiones importantes:

8. La coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ es el mejor pretratamiento para los procesos de adsorción y bioadsorción de ambos adsorbentes (coque y LQ-1000). Los productos de la oxidación, de la DQO y de los detergentes presentes en el agua residual, que se generan con la aplicación del método de Fenton, resultaron ser mucho menos adsorbibles.
9. La absorbancia, medida a 254 nm, resultó ser un parámetro de medición rápido que indica de manera aproximada el porcentaje residual de detergentes que contiene un agua residual pretratada con coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y tratada posteriormente con adsorción.

De este trabajo se desprende la siguiente recomendación:

1. Se recomienda realizar la activación del coque con otro agente más económico y más eficiente que el ácido fosfórico con el fin de abaratar los costos de fabricación. De esta manera, pudiera ser la utilización del coque más competitiva con respecto a un carbón activado comercial para la remoción de detergentes y compuestos orgánicos, desde el punto de vista técnico y del económico también.

REFERENCIAS

1. ACS (2001). Tecnología Delta, S.A. de C.V. Introducción a los carbones activados. Medio Ambiente. <http://www.acsmedioambiente.com/LoNuevo/abril2.htm>
2. Aehnelt, W.R. (1943). Entfärbungen und Klärmittel. Verlag Theodor Steinkopf, Dresden, Alemania.
3. APHA (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19ª ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. Washington, DC. EEUA.
4. Asano T. (1998). Wastewater reclamation and reuse. Water Quality Management Library. Vol. 10, Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster – Basel. 1528 pp. Lancaster, Pensilvania EEUA.
5. ASTM (1992). 1992 Annual Book of ASTM Standards. American Standards for Testing and Materials. Philadelphia. EEUA.
6. AWWA (1989). Prediction of GAC performance using rapid small-scale column tests. American Water Works Association. Pub. American Water Works Association Research Foundation, 185 pp. EEUA.
7. AWWA (1990). Committee Coagulation as an integrated water treatment process, *J Amer Water Works Assoc.*, 81(10): 72-78.
8. AWWA y USEPA (1989). Design and use of granular activated carbon: practical aspects. Conference proceedings. Pub. American Water Works Association Research Foundation/US Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio. EEUA.
9. Baca, G. U. (1995). Evaluación de Proyectos. Ed. McGraw-Hill. México D.F. México.
10. Cardona-Gallo S. A. (2000). "Optimización" del proceso de activación de coque de petróleo con ácido fosfórico para remover plata y mercurio presentes en agua. Tesis de grado para la

obtención del título de Maestro en Ingeniería Ambiental. División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería. Ciudad Universitaria. UNAM. México D. F. México.

11. Casey T. J. (1997). Unit treatment processes in water and wastewater engineering. Wiley Series in Water Resources Engineering. Pub. John Wiley & Sons. 280 pp. Londres. Inglaterra.
12. Cheremisinoff N. P., Cheremisinoff P. N. (1993). Carbon adsorption for pollutant control. PRT Prentice Hall. 216 pp. Englewood Cliffs, Nueva Jersey. EEUUA.
13. Clark S., Brown P., Pitt R. (2000). Wastewater treatment using low-cost adsorbents and waste materials. Department of Civil Environmental Engineering. University of Alabama at Birmingham. Birmingham, Alabama. EEUUA.
14. CMA (2002). Utilización de agua residual tratada proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales de "Lechería". Compañía Mexicana de Aguas. S.A de C.V. Características de la calidad del agua del 1° de enero de 1995 al 28 de febrero de 2002. San Martín Obispo, Estado de México. México.
15. CNA (1993). Datos del Valle de México correspondientes al año 1990. Comisión Nacional del Agua, Boletín Hidrológico 43. México D. F. México.
16. Colegio de México, (1988). Atlas de la Ciudad de México. Departamento del Distrito Federal. México D. F. México.
17. Crittenden J. C., Hand D.W., Arora H., Lykins B. W. Jr. (1987). Design considerations for GAC treatment of organics chemicals. JAWWA 79(1): 74-81.
18. Cruz J. F. (1988). Preparación de carbón activado. Tesis de licenciatura para la obtención del título de Ingeniero Químico. Facultad de Química. Ciudad Universitaria. UNAM. México D. F. México.
19. Delthorne R. T., Mazzone A. F. (1986). Pore structure and adsorption properties on activated carbon. Chemistry and physical carbon. WWA 57(5): 663-674.

20. DGCOH (1995a). Análisis actual y proyección futura del suministro de agua en bloque a la zona metropolitana de la Ciudad de México. Departamento del Distrito Federal. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica. México D. F. México.
21. DGCOH (1995b). Plan Maestro de agua potable del Distrito Federal 1997-2010. Departamento del Distrito Federal. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica. México D. F. México.
22. DGCOH (1995c). Determinación de la demanda en el suministro de agua potable en el Distrito Federal. Departamento del Distrito Federal. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica. México D. F. México.
23. DGCOH (1996). Estudio para el reúso y recarga del agua residual tratada en la Ciudad de México. Informe Final. Departamento del Distrito Federal. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica. México D. F. México.
24. DGCOH (1997). 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. Departamento del Distrito Federal. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica, México D. F. México.
25. Durán-Moreno A. (1997). Contribution a l'étude de l'adsorption et de la biodégradation de composés organiques: Cas du phénol et de dérivés phénoliques. *Tesis de Doctorado presentada en la Universidad de Rennes 1*. Rennes, Francia.
26. Eckenfelder W. W. Jr., Musterman J. L. (1995). Activated sludge treatment of industrial wastewater. Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster – Basel. Lancaster. 281 pp. Pensilvania. EEUA.
27. EPA (1992). Guidelines for water reuse. US Agency for International Development. Environmental Protection Agency. EEUA.
28. EPA (2000). Granular activated carbon adsorption and regeneration. Environmental Protection Agency. Wastewater Technology Fact Sheet. EPA 832-F-00-017. Washington, D.C. EEUA.

29. Fonseca-Zarco A. (2001). Tratamiento de un efluente industrial por medio de un biofiltro SBR anaerobio/aerobio. Tesis de licenciatura de Ingeniero Químico. Facultad de Química. UNAM. México D. F. México.
30. Freundlich H. (1906). Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* **57**:385-470.
31. Gaid K. (1981). Modes d'élimination de composés sur filtres. Thèse Docteur d'Etat, Université de Rennes 1. Rennes, Francia.
32. Glynn H. J., Heinke G. W. (1999). Ingeniería ambiental. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. Segunda Edición. 778 pp. Edo. de México, México.
33. González S., Nava C. (1995). Determinaciones cinéticas en películas biológicas. *Serie Azul del Instituto de Ingeniería*, No. 568. Ciudad Universitaria. 75 pp. México D. F. México.
34. Groso-Cruzado G. (1997). El carbón activado granular en el tratamiento del agua. Aconcagua ediciones y publicaciones. Madrid, España.
35. Halbinger-Flores Ch. (2002). Eliminación de amoníaco presente en aguas residuales clarificadas mediante la combinación de los procesos de desorción e intercambio iónico: Aplicación de resinas naturales. Tesis de licenciatura de Ingeniero Químico, Facultad de Química, UNAM. México D. F. México.
36. INEGI (2000). XI Censo general de población y vivienda. Distrito Federal. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. México D. F. México.
37. Jaar, M. A. A., Wilderer P. A. (1992). Granular activated carbon sequencing batch biofilm reactor to treat problematic wastewater. *Wat. Sci. Tech.* **26**(5-6): 1195-1203.
38. Jiménez B. (2001). La Contaminación Ambiental en México. Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A.C. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. Instituto de Ingeniería UNAM. Limusa, Noriega Editores. 925 pp. México D. F. México.

39. Jiménez B., Chávez A. (1998). Posibilidades de reúso en el Distrito Federal y el Valle del Mezquital, *1^{er} Simposio Latinoamericano de Tratamiento y Reúso del Agua y Residuos Industriales*, Memorias, Tomo II. México D. F. México.
40. Jiménez B., Chávez A. (1999). Tratamiento primario avanzado. *Serie Azul* del Instituto de Ingeniería, No. 618. Ciudad Universitaria. 94 pp. México D. F. México.
41. Jiménez B., Melgoza-Alemán R. M., Buitrón-Mendez G. (2001). Memorias del IX Congreso Nacional de Biotecnología y de Bioingeniería. Veracruz, Veracruz, México.
42. Jiménez B., Ramos J. (1999). Reúso posible del agua residual en México. *Serie Azul* del Instituto de Ingeniería, No. 617. Ciudad Universitaria. 84 pp. México D. F. México.
43. Jonge R. J., Breure A. M., van Andel J. G. (1996). "Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds". *Wat. Res.* **30**(4): 875-882.
44. Joyce, R.S. and Suttetik, A.V. (1963). The removal of organic contaminants from secondary effluents using granular regenerated activated carbon, *Proc. Of the Division of Water and Wastewater Chem. Eng. Sci.* **33**(8): 1097-1100.
45. Keller G. E. (1995). Adsorption building upon a solid foundation. *Chem. Eng. Prog.*, Octubre, pp. 56-63.
46. Kuo W. G. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Wat. Res.*, **26**(7): 881-886.
47. Lama M. G. (1988), en Shuval H. (1987). The development of water reuse in Israel. *Human Environment, AMBIO*, **16**(4): 186-190.
48. Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* **40**:1361-1403.
49. Lee-Henke J. (1997). Performance evaluation of granular activated carbon system at Pantex: rapid small-scale column tests to simulate removal of high explosives from contaminated

- groundwater. Department of Civil Engineering. University of Texas at Austin. Austin, Texas. EEUUA.
50. Lloyd R. V., Hanna P. M., Mason R. P. (1997). The origin of the hydroxyl radical oxygen in the Fenton reaction. *Free Radical Biology & Medicine*, 22(5): 885-888.
51. McGuire J., Suffet H. (1983). Treatment of water by granular activated carbon. Advances in Chemistry Series 202, Amer. Chem. Soc. Conference, Div. of Environ. Chem. Atlanta, Georgia. EEUUA.
52. McGuire M. J., Suffet I. H. (1980). Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase. Volume 2. Ann Arbor Science. Pub. Inc. Atlanta, Georgia. EEUUA.
53. Meidl' J. A. (1991). PACT System for Industrial Wastewater Treatment. *Innovative Hazardous Waste Treatment Technology*. Volume 2, Technomic Pub. Co. Eds. Freeman H. M. y Sfera P. R. pp. 177-191. Lancaster. EEUUA.
54. Metcalf y Eddy Inc. (1991). Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. 3ª Edición. McGraw-Hill. Nueva York, EEUUA.
55. Miller G. W., Rice R. G. A., Robson C. M. (1980). Large scale applications of granular activated carbon with ozone pretreatment. In: Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase. Eds. M. J. McGuire y I. H. Suffet. Vol II. Chelsea, Michigan. EEUUA.
56. NALCO (1989). Manual del Agua. Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones. Nalco Chemical Company. McGraw-Hill/Interamericana. Tomo 1. México D.F. México.
57. Nawar S. S., Doma H. S. (1989). Removal of dye from effluents using low cost agricultural by-products. *Science Total Environmental*, 79: 271-279.
58. Noyola A. (1998). Digestión anaerobia de lodos. Memorias del curso "Digestión anaerobia de lodos y aguas residuales". Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales, A.C. México D.F. México.

59. Ramírez-Zamora R. M., Durán-Moreno A., Bernal-Martínez A., Santiago-Villegas J. (2000c). Anteproyecto para implementar el proceso de adsorción en la planta potabilizadora *Los Berros*, Sistema Cutzamala. Informe elaborado para la Comisión Nacional del Agua por el Instituto de Ingeniería, UNAM, Proyecto No. 0375, Noviembre de 2000. México D.F. México.
60. Ramírez-Zamora R. M., Durán-Moreno A., Orta-de-Velázquez M. T., Bernal-Martínez A., González-Lorenzo E., Monje-Ramírez I. (1999). Ingeniería de diseño del tren de tratamiento de aguas residuales para la recarga artificial del acuífero del Valle de México (Primera parte). Informe elaborado para la DGCOH por Instituto de Ingeniería, UNAM, Proyecto No. 9387, Diciembre de 1999. México, D.F. México.
61. Ramírez-Zamora R. M., Durán-Moreno A., Orta-de-Velázquez T., Monje-Ramírez I. (2000b). Treatment of sanitary landfill leachates by comparing advanced oxidation and coagulation-flocculation processes coupling with activated carbon adsorption. *Wat. Sci. Tech.* **41**: 231-235.
62. Ramírez-Zamora R. M., Romero-García A. M. (2000d). Tratamiento de efluentes conteniendo compuestos recalcitrantes y tóxicos por una combinación de una oxidación química y de adsorción-biodegradación sobre carbón activado. Informe elaborado para la Dirección General de Asuntos del Personal Académico por el Instituto de Ingeniería, UNAM, Proyecto No. 8428, Febrero 2000. México D.F. México.
63. Ramírez-Zamora R.M., Schouwenaars R., Durán-Moreno A., Buitrón Méndez G. (2000a). Production of activated carbon from petroleum coke and its application in water treatment for the removal of metals and phenol. *Wat. Sci. Tech.* **42**(05-06): 119-126.
64. Reynolds T., Richards P. (1994). Unit operations and process in environmental engineering. 2ª Ed. PWS Pub. Co. 798 pp. Monterey, California. EEUUA.
65. Roll R., Crocker D. (1996). Evolution of a large activated carbon secondary treatment system. WEFTEC, WEF Annual Conference. Dallas, EEUUA.
66. Romero R. J. A. (1999). Calidad del agua. 2ª Edición. Alfaomega Grupo Editor. 273 pp. México D. F. México.

67. Rosales-Salas L. (1994). Proyecto de instalación y operación de una planta de aceite de soya en la región del Soconusco (Tapachula) en el estado de Chiapas. Tesis de licenciatura de Economía. Facultad de Economía. Ciudad Universitaria. UNAM. México D.F. México.
68. Sánchez-B. J. L., Galván G., Gracia S., Navarro G., Vázquez F., De Victorica A. (1997b). Estudio de factibilidad para el reuso 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 del Instituto de Ingeniería. UNAM para la Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica. México D. F. México.
69. Sánchez-B. J. L., Galván G., Gracia S., Vázquez F., De Victorica A. (1997a). Estudio de factibilidad técnico-económica para la recarga del acuífero de la ZMCM con aguas residuales tratadas. Informe del Instituto de Ingeniería, UNAM para la Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica. México D. F. México.
70. Scott A. (1993). "Effluent treatment using granular activated carbon". *JOURNÉE D'ÉTUDE DE L'IAWQ*. Tribune de Léau No. 562/2. Mars/Avril, pp. 24-28.
71. SEMARNAP (1996). Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL/1996 (Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales). Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. *Diario Oficial de la Federación*, 6 Ene., 1996, pp. 67-81. México D. F. México.
72. Shao Ch. R., Cross J., Soroushian F. (1991). Evaluation of chemical edition. *Water Environ. Tech*, 3: 66-71.
73. Shao J., Jenkins D., Wada F., Crosse J. (1993). Advanced primary treatment: an alternative to biological secondary treatment: The City of Los Angeles, C.A. Hyperion Treatment Plant Experience. *Wat Environ Fed*, 66th Annual Conf. & Exp., Oct 3-7. pp. 181-191. Anaheim, California. EEUUA.
74. Shultz J. R., Keinath T. R. (1984). Powdered activated carbon treatment process mechanisms. *J. WPCF*, 56(2): 143-151.

75. Sontheimer H., Crittenden J. C., Summer S. (1988). Activated carbon for water treatment. 2ª ed. AWWA Research Foundation. Denver, EEUUA.
76. Speitel G. E. Jr. (2000). Role of microbial metabolism and cometabolism in treating mixtures of biodegradable and nonbiodegradable chemicals in granular activated carbon columns. University of Texas at Austin. National Center for Environmental Research. USEPA. Austin. EEUUA.
77. Taylor, Denner (1987). "Sewage effluent. A water resources". *Journal of the Institute of Water Engineer and Science*, 41(1): 40-50.
78. US Army Corps of Engineers (2001). Principles of Operation and Theory. Types of Adsorption Media. <http://www.usace.army.mil/inet/usace-docs/design-guides/dg1110-1-2/chap2.pdf>
79. Weber W. J. Jr. (1970). Adsorption in physical process for water quality control. Eds. Metcalf R. L. Wiley Interscience. Nueva York, EEUUA.
80. Weber W. J. Jr., Smith E. H. (1987). Simulation and design models for adsorption process *Environ. Sci. Technol.*, 21(11): 1040-1050.
81. WEF (1992). Design of municipal wastewater treatment plants. WEF Manual of Practice No. 8 / ASCE Manual and Report on Engineering Practice No. 76. Vol. 2. C. 13-20. Water Environmental Federation, WEF/American Society of Civil Engineers. Alexandria VA, EEUUA.
82. WPCF (1989). Water Reuse. Manual of Practiced SM-3, 2ª Ed. Water Pollution Control Federation. Washington DC. EEUUA.
83. Wuhrman K., Grenzender M., Krobieller (1977). Selbstreinigung der oberflaechende Wasser und ihre Konsequenzen fuer die Trinkwassereraufbereitung. *Wasser-Abwasser*, 57(1): 84-193.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TABLA A1

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA CONTAMINANTES BÁSICOS

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA CONTAMINANTES BÁSICOS																					
PARÁMETROS (miligramos por litro, excepto cuando se especifique)	RIOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS				SUELO		HUMEDALES NATURALES (B)				
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)						Uso en riego agrícola (A)
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	
Temperatura °C (1)	N.A.	N.A.	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	N.A.	N.A.	40	40
Grasas y Aceites (2)	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	
Materia Flotante (3)	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente
Sólidos Sedimentables (mL/L)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	N.A.	N.A.	1	2	
Sólidos Suspendidos Totales	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	100	175	75	125	75	125	N.A.	N.A.	75	125	
Demanda Bioquímica de Oxígeno	150	200	75	150	40	60	75	150	40	60	100	200	75	150	75	150	N.A.	N.A.	75	150	
Nitrógeno Total	40	60	40	60	15	25	10	60	15	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	15	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	
Fósforo Total	20	30	20	30	5	10	20	30	5	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	

(1) Instantáneo

(2) Muestra Simple Promedio Ponderado

(3) Ausente según el Método de Prueba definido en la NMX-AA-006

P.D. - Promedio Diario P.M. - Promedio Mensual N.A. - No es aplicable

(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos

PESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

TABLA A2

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA CONTAMINANTES BÁSICOS																					
PARÁMETROS (*) (miligramos por litro, excepto cuando se especifique)	RIOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO		HUMEDALES NATURALES (B)		
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)		HUMEDALES NATURALES (B)		
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	
Arsénico	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	
Cadmio	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2	
Cianuro	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4.0	6.0	
Cromo	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4	
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	

(*) Medidos de manera total

P.D. = Promedio Diario P.M. = Promedio Mensual N.A. = No es aplicable

(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos

FESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE DE YODO (NORMA ASTM D-4607. 1992)

DEFINICIÓN

Se define como la cantidad de yodo (mg) adsorbido por gramo de carbón activado para una concentración residual de Iodo 0.02N (según la ASTM). Estos resultados son una buena indicación de la microporosidad del carbón activado y, por lo tanto, una medida de la capacidad de adsorber sustancias con masa molecular baja.

LISTA DE MATERIALES

- Balanza analítica
- Bureta de 50 mL
- Matraces Erlenmeyer 250 mL
- Papel filtro Whatman de 55mm Ø GF/A
- Parrilla
- Probeta graduada de 50 y 100 mL

LISTA DE REACTIVOS

- Solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0.10N
- Solución estandarizada de yodo 0.10N
- Solución de almidón
- Solución de ácido clorhídrico al 5% (w/w)

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Solución estándar de yoduro ($0.1 \pm 0.001N$)

Pesar 12.70 g de yodo y 19.10 g de yoduro de potasio en un vaso de precipitado. Posteriormente, mezclar el yodo y el yoduro de potasio y agregar de 2 a 5 mL de agua en el

vaso de precipitado. Agitar la mezcla, mientras se continúan agregando pequeños volúmenes de agua (aproximadamente 5 mL), hasta obtener un volumen de 50 a 60 mL. Dejar reposar 4 h para que los cristales se disuelvan y, durante ese período, agitar ocasionalmente la solución. Posteriormente, aforar la solución a 1 L con agua destilada. Es importante que la solución estándar de yoduro tenga presente las especies $I_2 - I^-$ y una relación de masa comprendida entre 1.5 y 1. La solución se guarda en una botella color ámbar.

Solución de almidón

Mezclar de 5 a 10 mL de agua fría con $1g \pm 0.05 g$ de almidón hasta obtener una pasta. Aforar la mezcla a 1 L con agua destilada caliente y, posteriormente, calentar de 4 a 5 min más. Guardar la solución preparada en un frasco limpio y nuevo.

Solución de ácido clorhídrico (5% w/w)

Agregar 70 mL de ácido clorhídrico concentrado a 550 mL de agua destilada y agitar bien. Usar probeta graduada para la medida del volumen.

PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR EL ÍNDICE DE YODO

Se pulveriza el adsorbente y se hace pasar a través de la malla No. 325. El material adsorbente retenido se pone en una cápsula de porcelana. Posteriormente, el material adsorbente se coloca dentro de la estufa a una temperatura de 145 a 155°C por un tiempo de 3 h. Se retira de la estufa y se coloca dentro de un desecador hasta alcanzar peso constante. Se pesan cuatro dosis de adsorbente y se transfieren a matraces Erlenmeyer de 250 mL. Se agrega con pipeta volumétrica 10.0 mL de la solución preparada de ácido clorhídrico al 5%, a cada uno de dichos matraces. Se tapan y se agitan manualmente hasta que todo el adsorbente se humedezca con la solución. Los matraces, con la mezcla adsorbente-HCl, se destapan y se colocan en una parrilla de calentamiento para alcanzar la ebullición de la mezcla. Se dejan en ebullición, durante 30 ± 2 seg para eliminar los sulfuros que podrían interferir con los resultados. Se retiran los matraces de la parrilla y se dejan enfriar. Posteriormente, se agrega con pipeta volumétrica de 100 mL, la solución de yodo

estandarizada 0.1N, a cada matraz e inmediatamente se tapa y se agitan durante 30 ± 2 segundos. Se filtra al vacío el contenido de cada matraz en papel Whatman GF/A. De cada filtrado los primeros 20-30 mL se descartan. Se recibe el resto del filtrado en matraces limpios. Se agita el contenido y se transfieren 50 mL a matraces Erlenmeyer. Se titula cada filtrado con la solución de tiosulfato de sodio estandarizada 0.1N, hasta que la solución se torne amarilla muy pálida. Se agregan aproximadamente 2 mL de la solución de almidón y, se continúa la titulación, hasta que vira a transparente. Se registra el volumen de la solución de tiosulfato utilizada para calcular el índice de yodo.

CÁLCULOS

Para cada muestra de adsorbente se calcula el yodo adsorbido por el adsorbente X/M (mg/g) y la concentración del filtrado residual C_1 , con las siguientes ecuaciones:

$$X/M = \frac{(12693.0N_2 - 13962.3C_1)}{N_1} \quad (B-1)$$

En donde N_1 es la normalidad del tiosulfato y N_2 es la del yodo. V_1 es el volumen de tiosulfato utilizado en la titulación (mL), y M es la masa de la muestra de adsorbente (g).

$$C_1 = \frac{N_1 V_1}{50} \quad (B-2)$$

Si el valor de C_1 para las muestras no está dentro del intervalo de 0.008 a 0.04 N, hay que repetir el procedimiento, utilizando otras cantidades de muestra de adsorbente distintas.

Usando papel log-log, se grafica X/M en las ordenadas contra C_1 en las abscisas. Por mínimos cuadrados se calcula la ecuación de la recta que mejor representa a las tres dosis de adsorbente. El número de yodo, N_1 , es el valor de X/M que corresponde a una concentración residual de C_1 de 0.02N. = 1269.2 mg I_2 / L. Posteriormente, se estima el peso de las muestras de adsorbente.

$$M = \frac{(12693.0N_1 - 13962.3C_1)}{N_1} \quad (B-3)$$

En donde N_1 es el número de yodo estimado de la muestra. Las tres dosis de adsorbente normalmente se calculan con valores de C_1 de 0.01, 0.02, 0.03.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con los valores calculados de $\ln - C_e$ vs $\ln q_e$ se construye una recta que corresponde a la isoterma de adsorción de Freundlich, para obtener las constantes K_f y $1/n$ (ordenada al origen y pendiente de la recta, respectivamente). Con estos valores y aplicando la definición de índice de yodo a la isoterma de Freundlich se calculó este parámetro.

$$\text{Exp}(q_e) = \text{Exp}[m \cdot \ln(1269.2)] + b \quad (\text{B-4})$$

donde

q_e = capacidad de adsorción de I_2

$C_e = 0.02N = 1269.2 \text{ mg } I_2 / L$

$m = K_f$ = pendiente

$1/n = b$ = ordenada al origen

Ecuaciones utilizadas para el cálculo de las constantes de Freundlich.

$$C \text{ (eq/L)} = mL \text{ de tiosulfato} \cdot \text{Conc. Inicial de yodo } 0.1N / \text{volumen total de yodo} \quad (\text{B-5})$$

$$C \text{ (mg/L)} = C \text{ eq/L} \cdot (\text{masa molecular del yodo} / 2) \cdot 1000 \quad (\text{B-6})$$

$$q_e = \frac{(\text{Conc. Inicial de yodo } 0.1N \cdot (\text{masa molecular del yodo} / 2) \cdot 1000) - C \text{ mg/L}}{(\text{Masa} / L)} \quad (\text{B-7})$$

ÍNDICE DE AZUL DE METILENO (NORMA CEFIC)

DEFINICIÓN

El azul de metileno es un colorante catiónico, que al ionizarse en solución acuosa se carga positivamente. De esta manera interactúa con grupos ácidos negativos. La cantidad de colorante adsorbida en la primera monocapa puede considerarse, en ausencia de otros factores, como una medida de la superficie total físicamente disponible y limitada únicamente por el tamaño de poro. También este compuesto se emplea para determinar un parámetro de adsorción de los carbones activados conocido como índice de azul de metileno debido a su alta capacidad de adsorberlo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para determinar la superficie y el índice de azul de metileno de un adsorbente se utiliza una solución de azul de metileno, la que se decolora al contacto con el adsorbente a una cierta temperatura.

LISTA DE MATERIALES

- Balanza analítica
- Espátula
- Vidrio de reloj
- Matraz aforado de un litro
- Bureta de 50mL
- Matraces aforados de 100mL

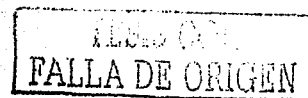
LISTA DE REACTIVOS

- Solución de azul de metileno
- Azul de metileno grado analítico (polvo o sólido)
- Ácido acético concentrado
- Agua destilada

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

La preparación de la solución de azul de metileno se efectúa de la siguiente manera: Se pesan 0.6 g de azul de metileno y se disuelven en 50 mL de ácido acético, aforando luego con agua destilada a 1 L. De esta manera, se obtiene una solución de 6×10^{-4} g de azul de metileno / mL.

CURVA DE CALIBRACIÓN



La finalidad de esta curva de calibración es la de obtener una ecuación para calcular la concentración remanente, de una solución de azul de metileno, que ha sido decolorada por el adsorbente. Esta curva se obtiene de la siguiente manera: De la solución de azul de metileno de concentración 6×10^{-4} g/mL se toma una alícuota de 1 mL y se afora a 100 mL con agua destilada, obteniéndose así una solución de azul de metileno 6×10^{-6} g/mL. De esta

solución se toma una alícuota de 1, 2, 3, hasta 10 mL en matraces aforados de 10 mL y se afora con agua destilada.

Con una de estas soluciones se lleva la lectura de absorbancia a diferentes longitudes de onda (600 a 690 nm), en un espectrofotómetro, para determinar el valor de λ de máxima absorbancia. A esta λ se mide la absorbancia de cada una de las soluciones preparadas para hacer la curva de calibración.

Con los datos obtenidos de absorbancia y concentración, se trazan en un sistema de coordenadas cartesianas, absorbancia en eje "X" y concentración en "Y". Realizando una regresión lineal se obtiene:

1. Coeficiente de correlación
2. Pendiente
3. Ordenada al origen

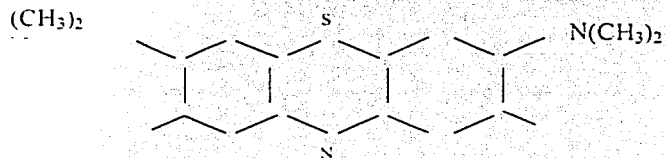
De donde se obtiene la ecuación de la concentración de la siguiente manera:

$$Cf = (\text{pendiente} \cdot \text{Absorbancia}) - (\text{ordenada al origen}) \cdot 10^{-6}$$

Nota: Estos datos también pueden ser almacenados en el espectrofotómetro para que este equipo calcule directamente la concentración de azul de metileno de las diferentes muestras leídas.

DETERMINACIÓN DE ÍNDICE DE AZUL DE METILENO

Un colorante derivado de la ferotiazina, el azul de metileno, tiene por fórmula:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El análisis consiste en cuantificar la capacidad de adsorción del azul de metileno en solución acuosa. La reducción de azul de metileno produce la leucobase incolora. Por ser un

compuesto colorido, es útil en determinaciones cuantitativas por colorimetría y fotocolorimetría.

Se pesan 0.2 g de adsorbente en un matraz Erlenmeyer y se ponen en contacto con un volumen (V_0) de 100 mL de una solución de azul de metileno ($C = 6 \times 10^{-4}$ g/mL). Se pone esta mezcla en calentamiento y ebullición, en una parrilla eléctrica, por 15 minutos con agitación magnética a régimen turbulento.

Posteriormente, se filtra la solución y tomando del filtrado una alícuota de 1 mL se afora a 100 mL con agua destilada. La absorbancia de la solución se obtiene en el espectrofotómetro.

Con este valor de absorbancia y sustituyendo en la ecuación B-8 se obtiene la q_{ad} o índice de azul de metileno. En el caso de contar con un espectrofotómetro que almacene la curva de calibración, se emplea la ecuación 2.

$$q_{ad} = \frac{V_0 \{C_i - D(\text{pendiente} * A) - (\text{ordenada al origen})\}}{P} * 10^{-6} \quad (\text{B-8})$$

$$q_{ad} = \frac{V_0 [C_i - (D * C_f)]}{P} * 1000 \quad (\text{B-9})$$

donde

q_{ad} = Índice de azul de metileno = cantidad en mg de azul de metileno adsorbidos / g de adsorbente (para dosis de 0.2 g adsorbente / 200 mL)

V_0 = volumen de la solución de azul de metileno en contacto con el adsorbente sometido a decoloración (mL)

C_i = concentración inicial de la solución de azul de metileno (g/mL)

D = factor de dilución (100)

P = peso del adsorbente sometido a pruebas (g)

A = absorbancia

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÁREA ESPECÍFICA (D3037-86 ASTM, 1992)

DEFINICIÓN

Es el área disponible de adsorción que está en función de la naturaleza química de la superficie del carbón (Cheremisinoff *et al.*, 1993). Se evalúa por la adsorción de nitrógeno 77, CO₂ y azul de metileno, en equipos de espectrofotometría y se reporta como metros cuadrados por gramo (comúnmente entre 500 a 2500 m²/g). Se determina con los modelos de Langmuir, Freundlich y BET (Brunauer, Emmett, y Teller).

LISTA DE MATERIALES

- Balanza analítica
- Espátula
- Vidrio de reloj
- Matraz aforado de un litro
- Bureta de 50mL
- Matraces aforados de 100mL

LISTA DE REACTIVOS

- Solución de azul de metileno
- Azul de metileno grado analítico (polvo o sólido)
- Ácido acético concentrado
- Agua destilada

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

La preparación de la solución de azul de metileno se efectúa de la misma manera que para el Índice de Azul de Metileno (Norma CEFIC).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DETERMINACIÓN DEL ÁREA ESPECÍFICA

Se pesan 5 dosis de adsorbente (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g) y se colocan en matraces de 250 mL, se adicionan posteriormente 200 mL de una solución de azul de metileno ($C = 6 \times 10^{-4}$ g/mL). Se colocan los matraces en un equipo de agitación magnética por un tiempo de 24 horas. Por último, se filtran las muestras y se mide la absorbancia en un espectrofotómetro. Con los valores obtenidos se realizan los siguientes cálculos:

1. Calcular $q_e = C_i - C_f / \text{dosis}$
2. Hacer la gráfica C_f vs C_f/q_e
3. De la curva C_f vs C_f / q_e (Isoterma de Langmuir II), se obtienen la pendiente y la ordenada al origen
4. Con la pendiente $m = 1/q_m$, se calcula q_m
5. Con la siguiente ecuación calcular el área específica:

$$S = q_m \cdot N_o \cdot a / PM \quad (B-10)$$

donde:

$S = \text{área específica en } m^2/g \text{ C.A.}$

$C \text{ inicial} = 6 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$

$q_m = 1/\text{pendiente} \cdot \text{factor} \cdot 1/PM \text{ en } gmol / g \text{ C.A.}$

$PM = \text{peso molecular del azul de metileno} = 373.90 \text{ g/mol}$

$a = (9 \text{ \AA})^2 = 8.1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$

$N_o = \text{número de Avogrado}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dimensionamiento de las minicolumnas utilizadas en las pruebas de adsorción simulando reactores continuos (pruebas rápidas para el escalamiento de columnas de adsorción en minicolumnas, PRECAM)

Para el diseño de las minicolumnas es necesario conocer ciertos parámetros que son calculados o especificados previamente. Entre ellos destacan los siguientes: Tamaño de partícula del adsorbente, tipo de flujo, tiempo de contacto de lecho vacío (TCLV), velocidad superficial del agua, diámetro de las minicolumnas (d), área transversal (A) de las minicolumnas, flujo (Q) del influente de la prueba, altura de carbón (h), masa de carbón (M) y porcentaje de expansión.

El cálculo de estos parámetros se realizó utilizando como base las ecuaciones de escalamiento con minicolumnas para condiciones de difusividad constante (AWWA, 1989), así como los criterios de operación y diseño de columnas o prototipos de adsorción instalados en plantas de tratamiento de agua, para ser simulados en las minicolumnas.

La ecuación de escalamiento utilizada es:

$$\frac{TCLV_{sc}}{TCLV_{lc}} = \frac{R_{sc}}{R_{lc}} = \frac{t_{sc}}{t_{lc}} \quad C.1$$

donde :

$TCLV_{sc}$ = tiempo de contacto de lecho vacío de la columna de tamaño real

$TCLV_{lc}$ = tiempo de contacto de lecho vacío de la columna a pequeña escala

R_{sc} , R_{lc} = radio del CAG de las columnas pequeña y de tamaño real (cm)

t_{sc} , t_{lc} = tiempo transcurrido para llevar a cabo la prueba para las columnas pequeña y de tamaño real (min)

La condición de difusividad constante seleccionada es la que mejor describe el proceso de adsorción de compuestos orgánicos (AWWA, 1989). También se tomaron como criterios o bases de cálculo algunos datos experimentales (% de expansión) para cada adsorbente, coque activado y LQ-1000. A continuación se especifican y/o calculan los parámetros de las cuatro minicolumnas utilizadas en este estudio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1) Tamaño de partícula

Los criterios aplicados en este estudio para determinar el tamaño de partícula del carbón de las minicolumnas son:

- a) Simular un tamaño de partícula comúnmente utilizado en prototipos o columnas de adsorción instaladas en plantas de tratamiento de aguas (malla 12 x 40; AWWA, 1989).
- b) Obtener una relación, diámetro de partícula prototipo entre diámetro de partícula minicolumna (R_{LC} / R_{SC}), igual o mayor a 50 para evitar efectos de pared y canalizaciones.

El tamaño de partícula utilizado en este estudio se presenta de manera comparativa con respecto al valor aplicado en prototipos en la Tabla C.1. El dato se tomó de los resultados reportados por AWWA (1989), en el que se comparan diferentes diámetros de partículas para simular un tamaño de 12 x 40.

Tabla C.1. Tamaño de partícula usado y simulado en la prueba PRECAM (AWWA, 1989)

Prueba	Número de Malla	Radio equivalente de partícula (cm)
RSSCT	60 x 80	0.0106
Prototipo	12 x 40	0.0513

2) Diámetro de las minicolumnas

El diámetro de las minicolumnas se seleccionó con base en el valor reportado por AWWA (1989) y en los diámetros comerciales de tubo de vidrio para fabricarlas. El valor utilizado fue de 1.4 cm, que cumple perfectamente con el criterio de $R_{LC} / R_{SC} \geq 50$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3) Tiempo de contacto de lecho vacío de minicolumnas (TCLV_{sc}) y velocidad superficial del agua

En este estudio se seleccionó la simulación de dos tiempos de contacto de lecho vacío comprendidos en el intervalo normalmente utilizado en plantas de tratamiento de aguas (5 y 15 mn). Aplicando la ecuación de escalamiento C.1:

$$\frac{TCLV_{sc}}{TCLV_{lc}} = \frac{R_{sc}}{R_{lc}} \quad C.2$$

despejando TCLV_{sc} de ecuación C.2:

$$TCLV_{sc} = \frac{R_{sc}}{R_{lc}} \cdot EBCT_{lc} \quad C.3$$

La velocidad superficial del agua seleccionada corresponde al valor reportado por la AWWA (1989) y que corresponde al más utilizado en prototipos: 4.9 m/h. En las dos minicolumnas de conservó este valor constante, sólo se modificó la altura o masa del lecho para simular los dos TCLV's seleccionados.

Tabla C.2. Tiempo de contacto de lecho vacío (TCLV) de las minicolumnas (AWWA, 1989)

Minicolumna	Adsorbente	TCLV _{sc} (s)	Velocidad del agua (m/h)
1	LQ-1000	56.9	4.9
2	LQ-1000	170.7	4.9
3	CAPA	56.9	4.9
4	CAPA	170.7	4.9

4) Flujo de agua de las minicolumnas

Para calcular el gasto de las minicolumnas (Q_{sc}) se aplica la ecuación de continuidad de la hidráulica.

$$Q_{sc} = A \cdot V_{sc} \quad (C.4)$$

donde

$$V_{sc} = 4.9 \text{ m/h}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El área de las minicolumnas se calcula a partir de su diámetro interior $d = 1.4 \text{ cm}$

$$A = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi (0.014 \text{ m})^2}{4} = 1.539 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \quad (\text{C.5})$$

se sustituye A y V_{sc} en la ecuación (C.4)

$$Q_{sc} = (1.539 \times 10^{-4} \text{ m}^2) \left(4.9 \frac{\text{m}}{\text{h}} \right) = 7.54 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

$$Q_{sc} = 7.54 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \left(\frac{1 \times 10^6 \text{ mL}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{\text{h}}{60 \text{ min}} \right) = 12.56 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$$

$$Q_{sc} = 13 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$$

5) Altura de carbón de las minicolumnas

Para calcular la altura de carbón de las minicolumnas se despeja h de la ecuación (C.6):

$$Q_{sc} = \frac{\text{Volumen - carbón}}{\text{tiempo}} = \frac{A_{columna} \cdot x \cdot h}{TCLV_{sc}} \quad (\text{C.6})$$

por lo tanto

$$h = \frac{Q_{sc} \cdot TCLV_{sc}}{A} \quad (\text{C.7})$$

Entonces se utiliza la ecuación (C.7) sustituyendo los dos tiempos de contacto de lecho vacío (TCLV) para calcular dos alturas de carbón h_1 y h_2 .

Para el $TCLV_{sc} = 170.7 \text{ s}$ (minicolumnas 1 (LQ-1000) y 3 (coque))

$$h = \left(13 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) \left(\frac{60 \text{ min}}{\text{h}} \right) \left(\frac{\text{m}^3}{1.539 \times 10^{-4} \text{ mL}} \right) (170.7 \text{ s}) \left(\frac{\text{h}}{3600 \text{ s}} \right) = 0.24 \text{ m}$$

$$h = 24 \text{ cm}$$

dividiendo la altura (h) entre 1.3 (LQ-1000) y entre 1.15 (coque), debido al porcentaje de expansión de cada adsorbente por flujo ascendente. Entonces quedan dos alturas distintas para las minicolumnas 1 y 3:

$$h_1 = 18.5 \text{ cm} \quad (\text{LQ-1000})$$

y

$$h_2 = 21 \text{ cm} \quad (\text{coque})$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para $TCLV_{sc}=56.9s$ (minicolumnas 2 (LQ-1000) y 4 (coque))

$$h = \left(13 \frac{mL}{min}\right) \left(\frac{60min}{h}\right) \left(\frac{m^3}{1 \times 10^6 mL}\right) (56.9s) \left(\frac{h}{3600s}\right) = 0.080m$$

$$1.539 \times 10^{-4} m^2$$

$$h = 8cm$$

Considerando el mismo criterio de expansión de las minicolumnas 1 y 3, las alturas finales quedan:

$$h_3 = 6cm \text{ (LQ-1000)}$$

y

$$h_4 = 7cm \text{ (coque)}$$

6) Cálculo de la masa de carbón de las minicolumnas

Para calcular la masa del CAG (M_{sc}) de las minicolumnas se utiliza la ecuación (C.8)

$$M_{sc} = (TCLV_{sc})(Q_{sc})\rho \quad (C.8)$$

Para la minicolumna 1 (LQ-1000)

$$TCLV_{sc} = 170.7s \left(\frac{1min}{60s}\right) = 2.845min$$

y

$$\rho = \left(470 \frac{kg}{m^3}\right) \left(\frac{1000g}{1kg}\right) \left(\frac{m^3}{100^3 cm^3}\right) = 0.47 \frac{g}{cm^3}$$

entonces de la ecuación (C.8)

$$M_{sc} = (2.845min) \left(\frac{13mL}{min}\right) \left(\frac{0.47g}{cm^3}\right) = 17.38g$$

Considerando el porcentaje de expansión (30%) queda: $M_{sc1} = 13.4g$

Para la minicolumna 2 (LQ-1000)

$$TCLV_{sc} = 56.9s \left(\frac{1min}{60s}\right) = 0.948min$$

y

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\rho = 0.47 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

entonces de la ecuación (C.8)

$$M_{sc} = (0.948 \text{min}) \left(\frac{13 \text{mL}}{\text{min}} \right) \left(\frac{0.47 \text{g}}{\text{cm}^3} \right) = 5.79 \text{g}$$

Considerando el porcentaje de expansión (30%) queda: $M_{SC2} = 4.5 \text{g}$

Para la minicolumna 3 (coque)

$$TCLV_{sc} = 170.7 \text{s} \left(\frac{1 \text{min}}{60 \text{s}} \right) = 2.845 \text{min}$$

y

$$\rho = \left(940 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{1000 \text{g}}{1 \text{kg}} \right) \left(\frac{\text{m}^3}{100^3 \text{cm}^3} \right) = 0.94 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

entonces de la ecuación (C.8)

$$M_{sc} = (2.845 \text{min}) \left(\frac{13 \text{mL}}{\text{min}} \right) \left(\frac{0.94 \text{g}}{\text{cm}^3} \right) = 34.77 \text{g}$$

Considerando el porcentaje de expansión (15%) queda: $M_{SC3} = 30.3 \text{g}$

Para la minicolumna 4 (coque)

$$TCLV_{sc} = 56.9 \text{s} \left(\frac{1 \text{min}}{60 \text{s}} \right) = 0.948 \text{min}$$

y

$$\rho = 0.94 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

entonces de la ecuación (C.8)

$$M_{sc} = (0.948 \text{min}) \left(\frac{13 \text{mL}}{\text{min}} \right) \left(\frac{0.94 \text{g}}{\text{cm}^3} \right) = 11.58 \text{g}$$

Considerando el porcentaje de expansión (15%) queda: $M_{SC4} = 10.1 \text{g}$

Las especificaciones finales de operación y diseño de la prueba PRECAM se muestran en la Tabla C.3.

<p style="text-align: center;">TESIS CON FALLA DE ORIGEN</p>
--

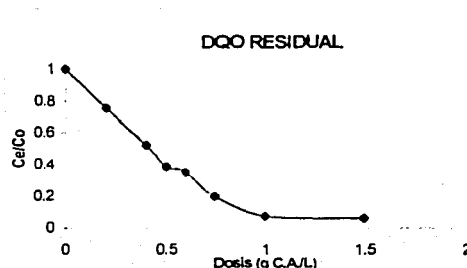
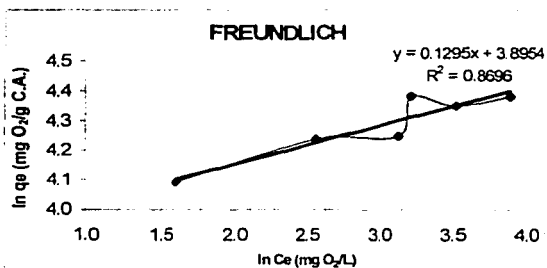
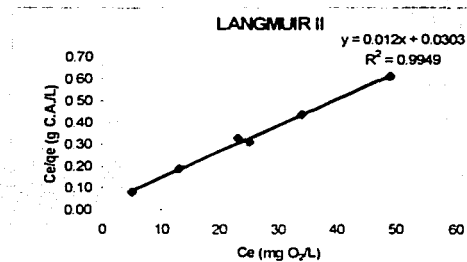
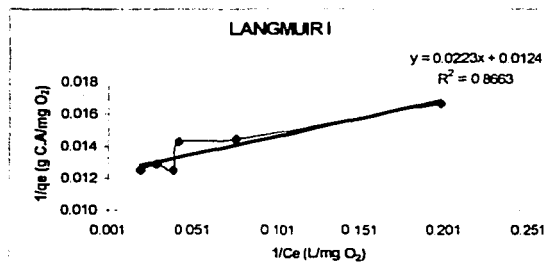
Tabla C.3. Especificaciones finales de operación y diseño de las minicolumnas

Número de minicolumna	1	2	3	4
Tipo de carbón	LQ-1000	LQ-1000	Coque	Coque
Densidad	470 kg/m ³	470 kg/m ³	940 kg/m ³	940 kg/m ³
TCLV	170.7	56.9	170.7	56.9
Velocidad del agua	4.9 m/h	4.9 m/h	4.9 m/h	4.9 m/h
Diámetro minicolumna	1.4 cm	1.4 cm	1.4 cm	1.4 cm
Altura de lecho	18.5 cm	21 cm	6 cm	5 cm
Masa de carbón	13.4 g	4.5 g	30.3 g	10.1 g
Radio de partícula	0.106 mm	0.106 mm	0.106 mm	0.106 mm
Núm. de malla de partícula	60 x 80	60 x 80	60 x 80	60 x 80
Tipo de flujo	ascendente	ascendente	ascendente	ascendente
Gasto	13 mL/min	13 mL/min	13 mL/min	13 mL/min
Porcentaje de expansión	30%	30%	15%	15%

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DEL LQ-1000 SIN BACTERIAS PARA REMOVER DQO EN AGUAS RESIDUALES CLARIFICADAS CON COAGULACIÓN FLOCULACIÓN CON $Al_2(SO_4)_3$

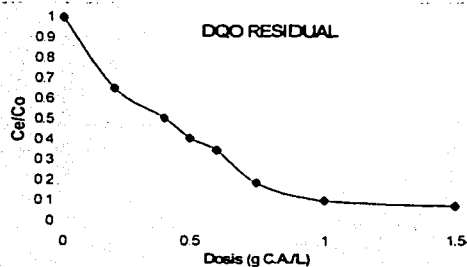
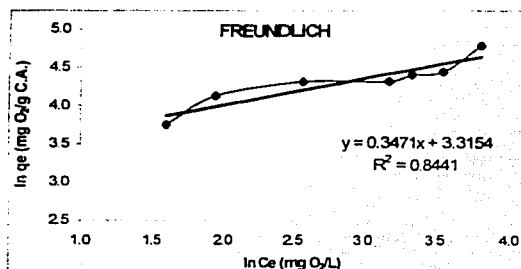
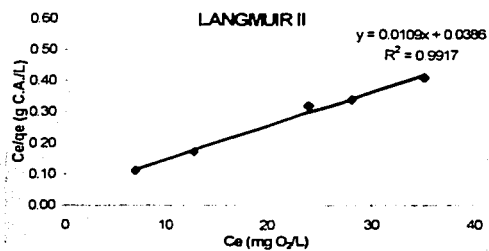
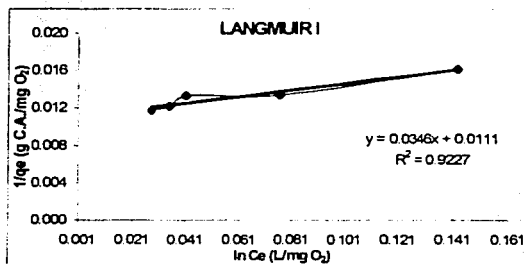
Dosis (mg/mL)	DQO (mg/L)	qe (mg/g)	1/Ce (L/mg)	1/qe (g/mg)	Ce/qe (g/L)	ln qe (mg/g)	ln Ce (mg/L)	Ce/Co
0	65							1
0.2	49	80.00	0.0204	0.01250	0.61	4.382	3.892	0.754
0.4	34	77.50	0.0294	0.01290	0.44	4.350	3.526	0.523
0.5	25	80.00	0.0400	0.01250	0.31	4.382	3.219	0.385
0.6	23	70.00	0.0435	0.01429	0.33	4.248	3.135	0.354
0.75	13	69.33	0.0769	0.01442	0.19	4.239	2.565	0.200
1.0	5	60.00	0.2000	0.01667	0.08	4.094	1.609	0.077
1.5	4	40.67	0.2500	0.02459	0.10	3.705	1.386	0.062



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DEL LQ-1000 SIN BACTERIAS PARA REMOVER DQO EN AGUAS RESIDUALES CLARIFICADAS CON EL MÉTODO FENTON

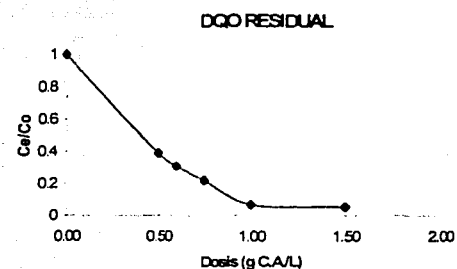
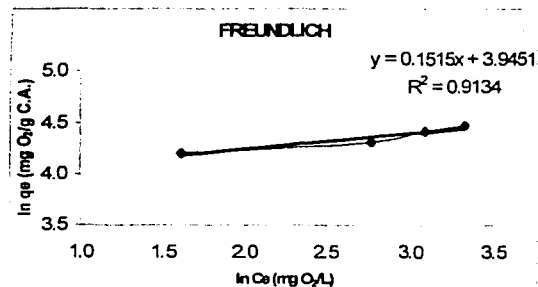
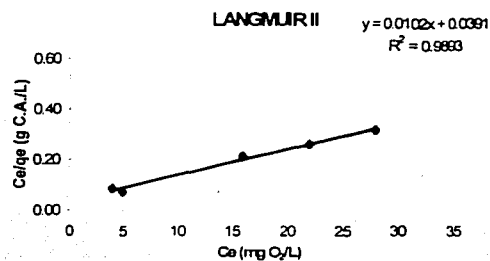
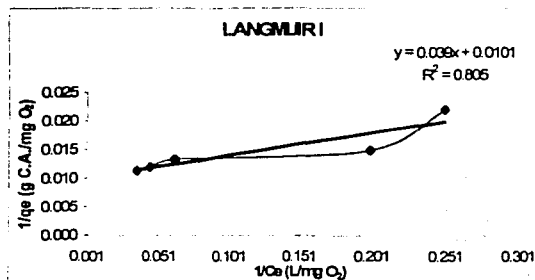
Dosis (mg/mL)	DQO (mg/L)	qe (mg/g)	1/Ce (L/mg)	1/qe (g/mg)	Ce/qe (g/L)	ln qe (mg/g)	ln Ce (mg/L)	Ce/Co
0	69							1
0.2	45	120.00	0.0222	0.00833	0.38	4.787	3.807	0.652
0.4	35	85.00	0.0286	0.01176	0.41	4.443	3.555	0.507
0.5	28	82.00	0.0357	0.01220	0.34	4.407	3.332	0.406
0.6	24	75.00	0.0417	0.01333	0.32	4.317	3.178	0.348
0.75	13	74.67	0.0769	0.01339	0.17	4.313	2.565	0.188
1.0	7	62.00	0.1429	0.01613	0.11	4.127	1.946	0.101
1.5	5	42.67	0.2000	0.02344	0.12	3.753	1.609	0.072



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DEL LQ-1000 CON BACTERIAS PARA REMOVER
DQO EN AGUAS RESIDUALES CLARIFICADAS CON COAGULACIÓN-
FLOCULACIÓN CON $Al_2(SO_4)_3$

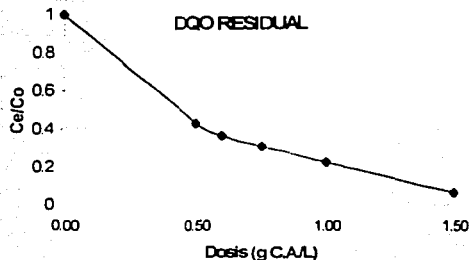
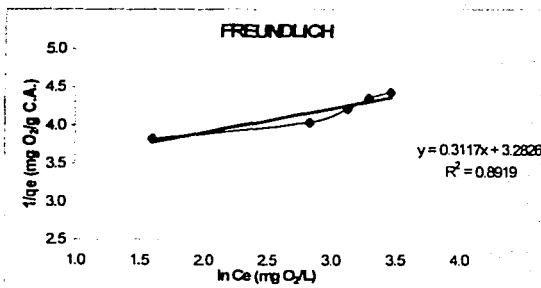
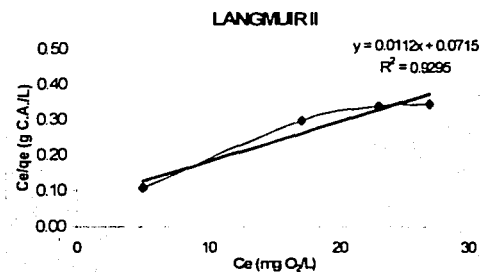
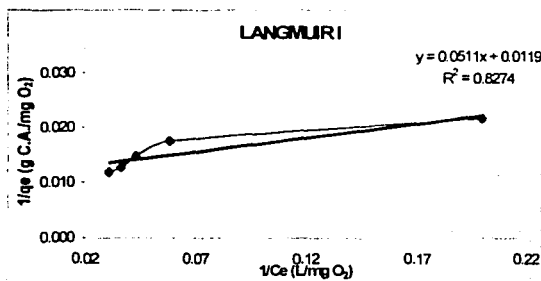
Dosis (mg/mL)	DQO (mg/L)	qe (mg/g)	1/Ce (L/mg)	1/qe (g/mg)	Ce/qe (g/L)	ln qe (mg/g)	ln Ce (mg/L)	Ce/Co
0.00	72							1
0.50	28	88.00	0.0357	0.01136	0.32	4.477	3.332	0.389
0.60	22	83.33	0.0455	0.01200	0.26	4.423	3.091	0.306
0.75	16	74.67	0.0625	0.01339	0.21	4.313	2.773	0.222
1.00	5	67.00	0.2000	0.01493	0.07	4.205	1.609	0.069
1.50	4	45.33	0.2500	0.02206	0.09	3.814	1.386	0.056



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DEL LQ-1000 CON BACTERIAS PARA REMOVER DQO EN AGUAS RESIDUALES CLARIFICADAS CON EL MÉTODO FENTON

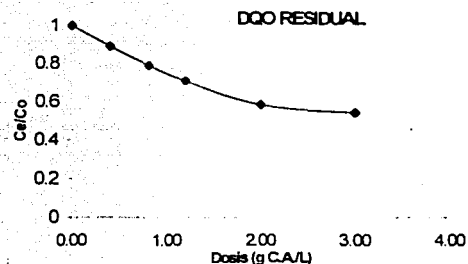
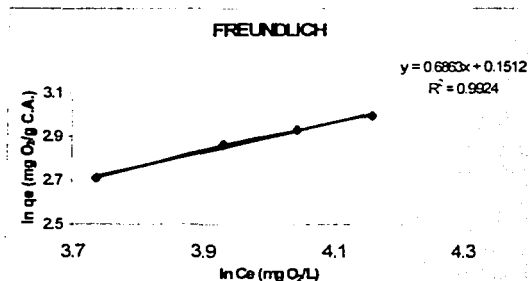
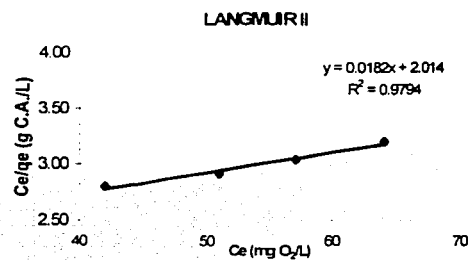
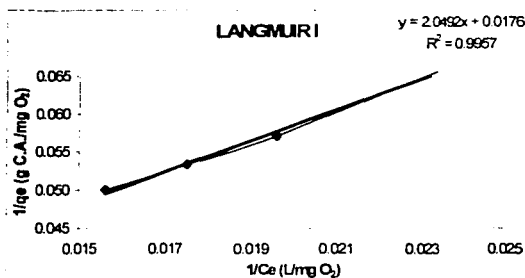
Dosis (mg/mL)	DQO (mg/L)	qe (mg/g)	1/Ce (L/mg)	1/qe (g/mg)	Ce/qe (g/L)	ln qe (mg/g)	ln Ce (mg/L)	Ce/Co
0.00	74							1
0.50	32	84.00	0.0313	0.01190	0.38	4.431	3.466	0.432
0.60	27	78.33	0.0370	0.01277	0.34	4.361	3.296	0.365
0.75	23	68.00	0.0435	0.01471	0.34	4.220	3.135	0.311
1.00	17	57.00	0.0588	0.01754	0.30	4.043	2.833	0.230
1.50	5	46.00	0.2000	0.02174	0.11	3.829	1.609	0.068



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

**ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DEL COQUE CON BACTERIAS PARA REMOVER
DQO EN AGUAS RESIDUALES CLARIFICADAS CON COAGULACIÓN-
FLOCULACIÓN CON $Al_2(SO_4)_3$**

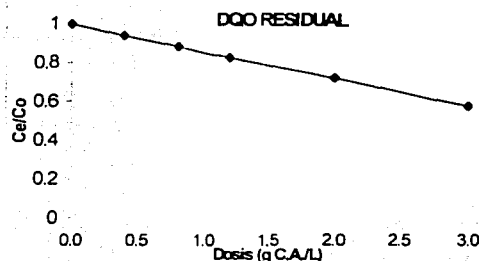
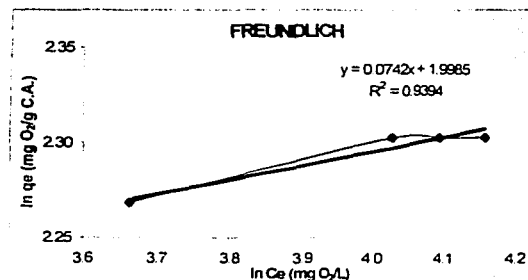
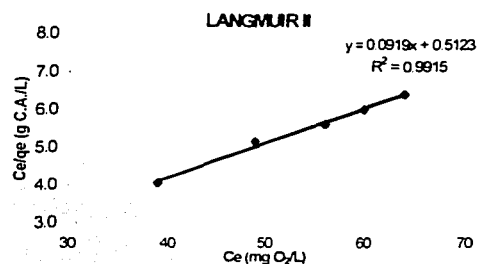
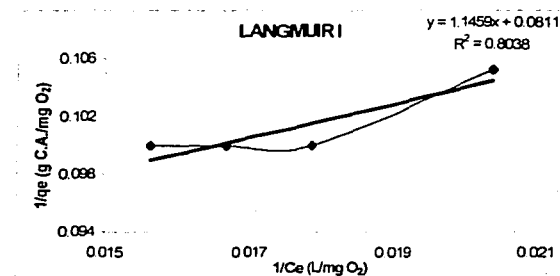
Dosis (mg/mL)	DQO (mg/L)	qe (mg/g)	1/Ce (L/mg)	1/qe (g/mg)	Ce/qe (g/L)	ln qe (mg/g)	lnCe (mg/L)	Ce/Co
0.00	72							1
0.40	64	20.00	0.0156	0.05000	3.20	2.996	4.159	0.889
0.80	57	18.75	0.0175	0.05333	3.04	2.931	4.043	0.792
1.20	51	17.50	0.0196	0.05714	2.91	2.862	3.932	0.708
2.00	42	15.00	0.0238	0.06667	2.80	2.708	3.738	0.583
3.00	39	11.00	0.0256	0.09091	3.55	2.398	3.664	0.542



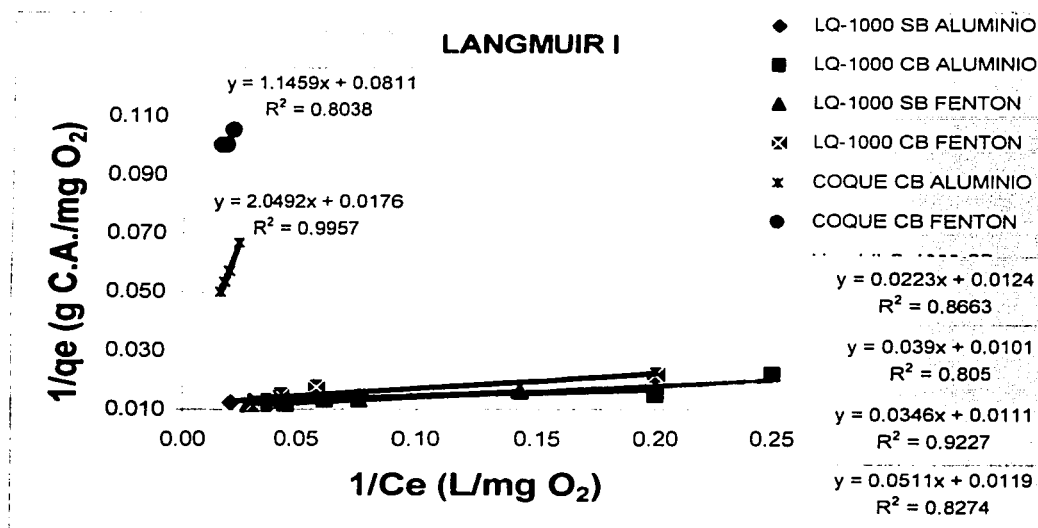
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DEL COQUE CON BACTERIAS PARA REMOVER DQO EN AGUAS RESIDUALES CLARIFICADAS CON EL MÉTODO FENTON

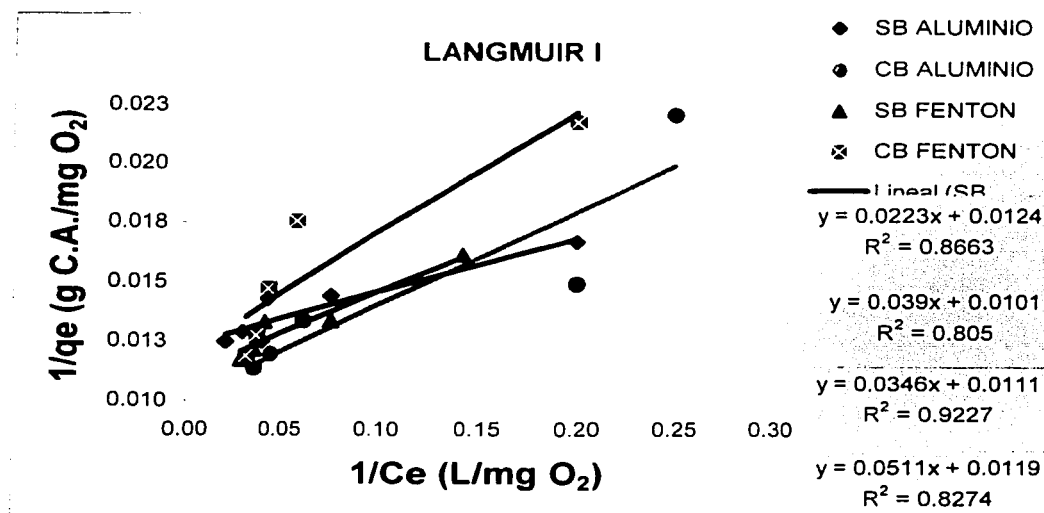
Dosis (mg/mL)	DQO (mg/L)	qe (mg/g)	1/Ce (L/mg)	1/qe (g/mg)	Ce/qe (g/L)	ln qe (mg/g)	ln Ce (mg/L)	Ce/Co
0.00	68							1
0.40	64	10.00	0.0156	0.10000	6.40	2.303	4.159	0.941
0.80	60	10.00	0.0167	0.10000	6.00	2.303	4.094	0.882
1.20	56	10.00	0.0179	0.10000	5.60	2.303	4.025	0.824
2.00	49	9.50	0.0204	0.10526	5.16	2.251	3.892	0.721
3.00	39	9.67	0.0256	0.10345	4.03	2.269	3.664	0.574



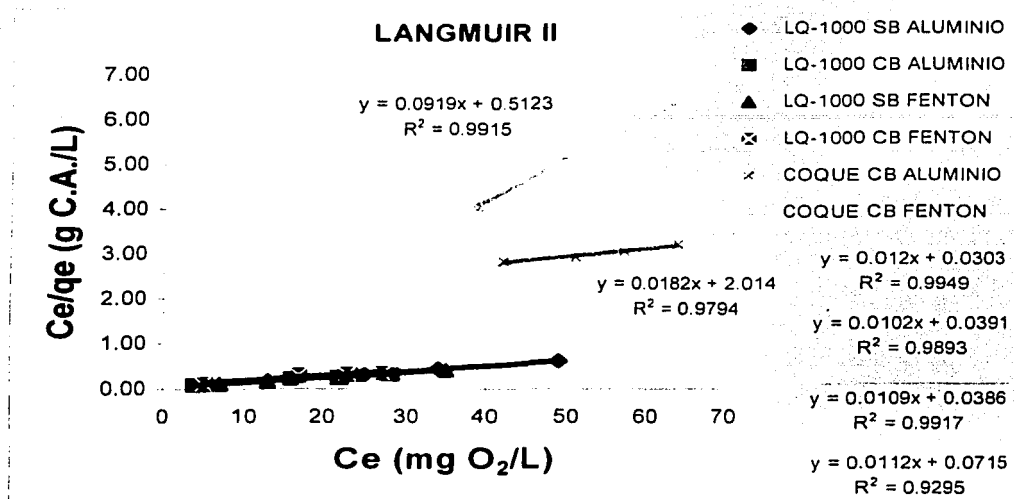
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE DQO DEL COQUE Y LQ-1000 (LANGMUIR I)



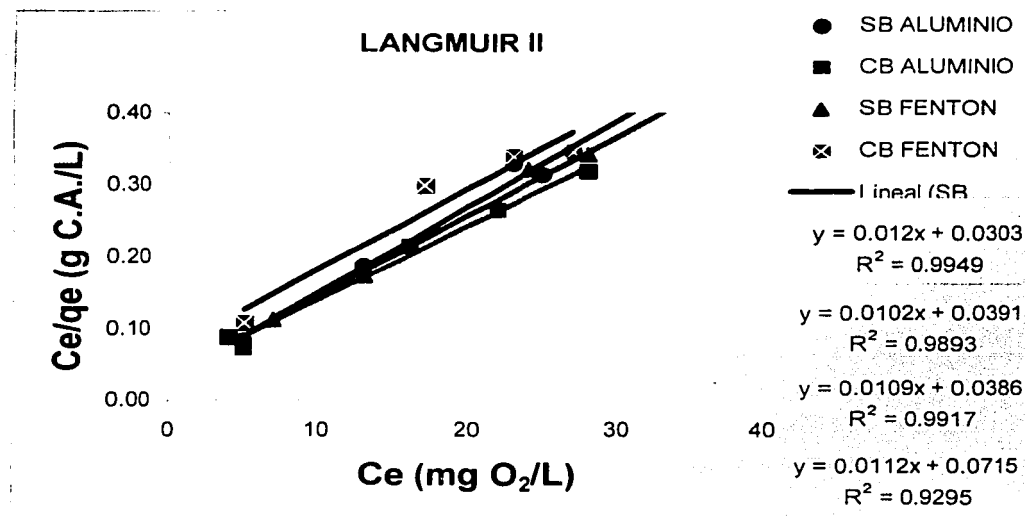
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE DQO DEL LQ-1000 (LANGMUIR I)



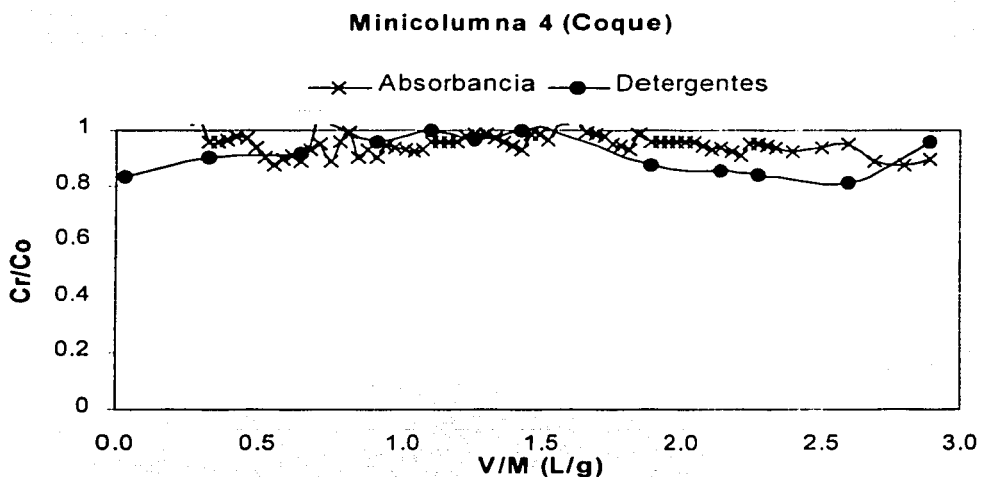
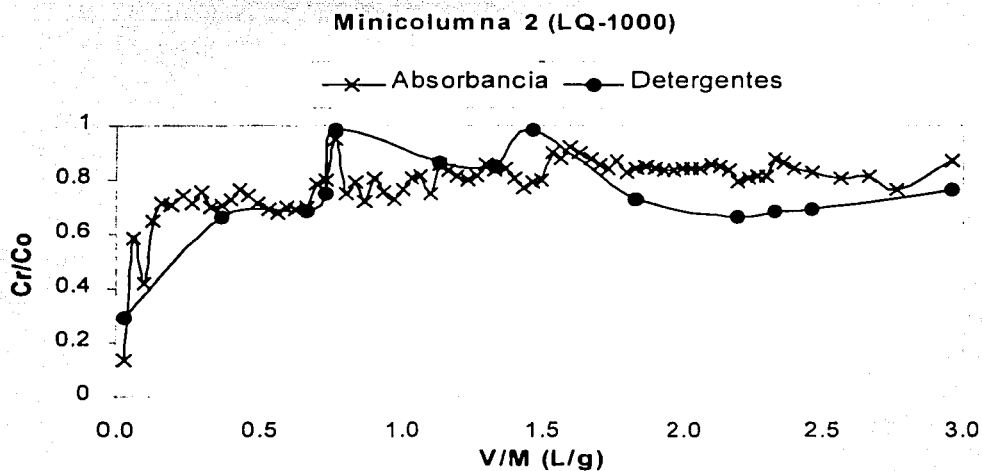
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE DQO DEL COQUE Y LQ-1000 (LANGMUIR II)



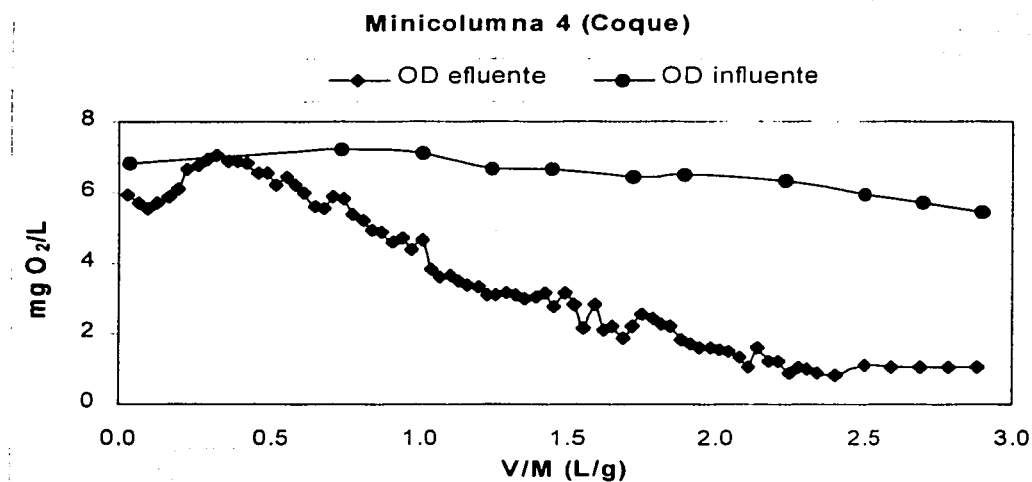
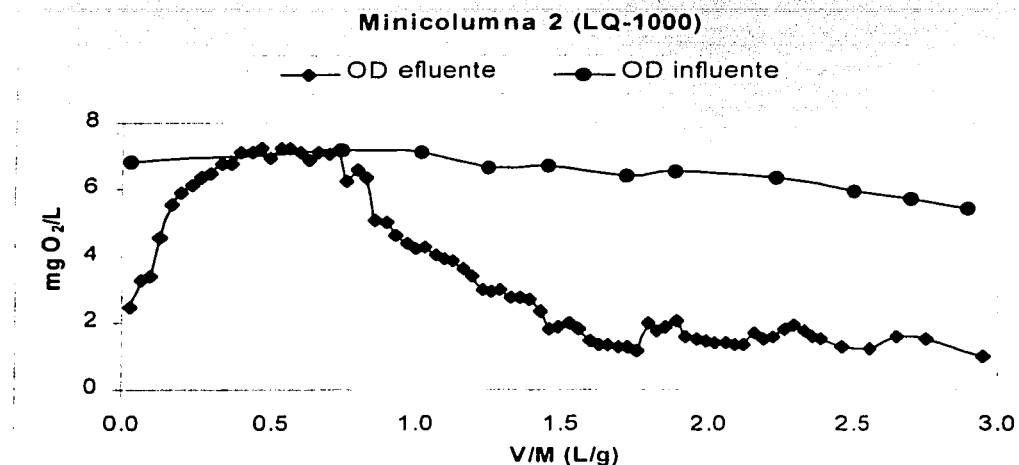
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE DQO DEL LQ-1000 (LANGMUIR II)



EVOLUCIÓN DE ABSORBANCIA Y DETERGENTES (FINAL/INICIAL) DE LA MINICOLUMNNA 2 Y 4, DE LA PRUEBA DE ADSORCIÓN EN REACTOR CONTINUO CON LQ-1000 Y COQUE RESPECTIVAMENTE, PARA EL AGUA RESIDUAL PRETRATADA POR COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN CON $Al_2(SO_4)_3$



MEDICIÓN DE OXÍGENO DISUELTUO DEL INFLUENTE Y DEL EFLUENTE, DE LAS MINICOLUMNAS 2 Y 4 DE ADSORCIÓN, EN FUNCIÓN DEL VOLUMEN DE AGUA TRATADA POR GRAMO DE LQ-1000 Y COQUE ACTIVADO, RESPECTIVAMENTE



DISEÑO DE UNA COLUMNA DE ADSORCIÓN CON LQ-1000 POR EL MÉTODO DE LECHOS EN MOVIMIENTO A CONTRA-FLUJO

Como se comentó con anterioridad, no es posible aplicar cualquier método de diseño de columnas de adsorción cuando se ha utilizado una prueba tipo PRECAM. Esto se debe, principalmente, a que el tamaño de partícula que involucra una prueba tipo PRECAM es muy pequeño en comparación con una prueba piloto, la cual utiliza el mismo tamaño de partícula de las columnas de diseño en operación. Partiendo de esta premisa, el objetivo de presentar el diseño de una columna de adsorción, en función de los datos obtenidos a partir de la prueba tipo PRECAM de este trabajo, con un método creado para pruebas piloto, es el de demostrar que se puede llegar a un resultado similar con respecto al escalamiento de las pruebas tipo PRECAM, haciendo una pequeña modificación de la metodología para intentar compensar la enorme diferencia que existe del tamaño de partícula.

Este método supone que el flujo ascendente del agua lleva una velocidad tal en la columna que provoca un movimiento cíclico de expansión y contracción de los lechos de carbón. El método utiliza una ecuación que se basa en el balance de masa que se presenta con los lechos en movimiento por el flujo ascendente (Reynolds y Richards, 1994). Supone que el carbón que se encuentra en el fondo de la columna se encuentra totalmente saturado y que el carbón que se encuentra en la punta de la columna todavía no empieza a utilizar su capacidad de adsorción; y también se basa, en las concentraciones de contaminantes en el agua a la entrada y a la salida de la columna. La ecuación que utiliza el método es la (F.1)

$$Q_L(C_1 - C_2) = L_S(X_1 - X_2) \quad (F.1)$$

donde

Q_L = flujo de agua, L/s

L_S = flujo de carbón, g/s

C_1 = concentración del soluto en la fase líquida en el fondo de la columna, g/L

C_2 = concentración del soluto en la fase líquida en la punta de la columna, g/L

X_1 = concentración del soluto sorbido en la fase sólida en el fondo de la columna, g/g

X_2 = concentración del soluto sorbido en la fase sólida en la punta de la columna, g/g

De la ecuación anterior el principal problema es obtener X_1 . Esta variable se puede obtener a partir de las isotermas de adsorción del modelo de Langmuir (capacidad máxima de

adsorción, (qm) o a partir de la curva de ruptura de la prueba tipo PRECAM. Eligiendo la segunda, opción se utiliza la siguiente expresión:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\frac{k_1 q_m M}{Q}(q_m M - C_0 V)}} \quad (F.2)$$

donde

C = concentración del soluto en el efluente, mg/L

C_0 = concentración del soluto en el influente, mg/L

k_1 = constante de velocidad

q_m = máxima concentración del soluto sorbido en la fase sólida, g/g

M = masa del adsorbente, g

V = volumen de agua de la concentración de ruptura, L

Q = flujo de agua, L/h

La variable X_1 , que se pretende encontrar de la ecuación (F.1), es igual q_m de la ecuación (F.2). La ecuación (F.2) puede ser reacomodada y se le pueden sacar logaritmos naturales. Finalmente queda la ecuación (F.3):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_1 q_m M}{Q} - \frac{k_1 C_0 V}{Q} \quad (F.3)$$

La ecuación (F.3) se asemeja a una ecuación $y = b - mx$, que es una línea recta con pendiente negativa, donde:

$$y = \ln(C_0/C - 1)$$

$$x = V$$

la pendiente y la ordenada al origen son:

$$m = k_1 C_0 / Q$$

$$b = k_1 q_m M / Q.$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Entonces, se realiza la gráfica de x vs y , es decir, V vs $\ln(C_0/C - 1)$. De la ecuación de la gráfica se puede despejar k_1 , de la pendiente m , y sustituirla en la ordenada al origen, b . De esta forma se puede obtener q_m despejándola de la ordenada al origen, b .

El alcance que tiene el diseño de la columna de adsorción, que se presenta a continuación, es el de obtener la masa necesaria de carbón para tratar el flujo de $150 \text{ m}^3/d$ con LQ-1000 y compararla con la masa de carbón obtenida del escalamiento de la prueba tipo PRECAM

con el mismo adsorbente. Para obtener las demás especificaciones del diseño se puede realizar el mismo procedimiento que para el escalamiento de la prueba tipo PRECAM.

BASE DE CÁLCULO PARA EL DISEÑO DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN CON CAMAS A CONTRA FLUJO

Gasto de diseño (Q) = $150 \text{ m}^3/\text{d} = 150,000 \text{ L/d}$

Gasto de la minicolumna 1 (Q_m) = $13 \text{ mL/min} = 0.780 \text{ L/h}$

Masa de carbón de la minicolumna 1 (M) = 17.38 g

Contaminante de remoción (C): *Detergentes*

Tipo de flujo: ascendente

Tipo de carbón: carbón mineral (*LQ-1000*) en grano

Concentración del soluto en la fase líquida en el fondo de la columna (C_1) = 4.3 mg/L

$$C_1 = 4.3 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

Concentración del soluto en la fase líquida en la punta de la columna (C_2) = 1.29 mg/L

$$C_2 = 1.29 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

Concentración del soluto sorbido en la fase sólida en el fondo de la columna (X_1) = $q_m \text{ g/g}$

Concentración del soluto sorbido en la fase sólida en la punta de la columna (X_2) = 0.0 g/g

Número mínimo de equipos de adsorción: 2 equipos

1. Gráfica y obtención de la ecuación de la recta

En la Tabla F.1 se encuentran los datos de la prueba tipo PRECAM de la minicolumna 1, para remoción de detergentes.

Tabla F.1. Datos de la prueba experimental PRECAM de la minicolumna 1

Muestra	Toper	Q	V	V / M	Deter. (Co)	Cr/Co	Co/C	Co/C-1	ln (Co/C-1)
C1-1	1	9.0	0.532	0.031	0.55	0.129	7.7576	6.758	1.911
C1-10	10	9.0	5.322	0.306	0.93	0.218	4.5878	3.588	1.278
C1-20	20	9.0	10.644	0.612	1.01	0.237	4.2245	3.224	1.171
C1-29	29	9.0	15.434	0.888	1.28	0.300	3.3334	2.333	0.847
C1-39	39	9.0	20.756	1.194	1.28	0.300	3.3334	2.333	0.847
C1-44	44	9.0	23.417	1.347	1.33	0.312	3.2080	2.208	0.792
C1-45	45	9.0	23.949	1.378	1.45	0.340	2.9426	1.943	0.664
C1-48	48	9.0	25.546	1.470	1.47	0.345	2.9025	1.903	0.643
C1-57	57	8.7	30.335	1.745	1.88	0.441	2.2695	1.270	0.239
C1-78	89	8.5	47.366	2.725	2.05	0.480	2.0813	1.081	0.078
Promedio		8.87							

Utilizando la ecuación (F.3) y la Tabla F.1, se puede construir la gráfica de V vs $\ln(C_0/C-1)$, que se presenta en la Figura F.1.

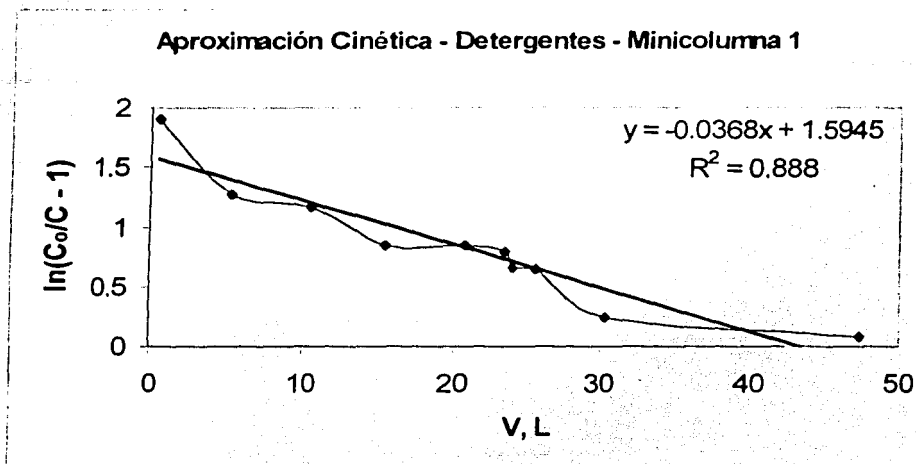


Figura F.1. Gráfica del método de aproximación cinética de la minicolumna 1

De la ecuación de la gráfica se obtiene la pendiente (m) y la ordenada al origen (b):

$$\text{pendiente} = m = 0.0368 / L$$

$$\text{ordenada al origen} = b = 1.5945$$

se obtiene k_1 de la ecuación (F.4)

$$k_1 = m \left(\frac{Q_m}{C_v} \right) \quad (\text{F.4})$$

$$k_1 = \frac{\left(\frac{0.0368}{L} \right) \left(0.780 \frac{L}{h} \right) \left(\frac{h}{3600s} \right)}{\left(\frac{4.3mg}{L} \right) \left(\frac{kg}{1 \times 10^6 mg} \right)} = 1.854 \frac{L}{skg}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de la ecuación (F.5) se despeja q_m

$$b = \frac{k_1 q_m M}{Q} \quad (\text{F.5})$$

$$q_m = \frac{bQ}{k_1 M} \quad (\text{F.6})$$

y, por lo tanto, la ecuación (F.6) queda:

$$q_m = \frac{(1.5945) \left(0.780 \frac{L}{h} \right)}{\left(1.854 \frac{L}{skg} \right) \left(\frac{3600s}{h} \right) (17.38g) \left(\frac{kg}{1000g} \right)} = 0.0107 \frac{kg}{kg}$$

$$X_1 = q_m = 0.0107 \text{ kg/kg} = 10.7 \text{ g/kg}$$

El valor anterior es similar al obtenido por el modelo de isotermas de Freundlich del LQ-1000, para el efluente de coagulación-floculación con sulfato de aluminio, de este estudio experimental, que es de $10.5 \text{ mg/g} = 0.0105 \text{ g/g}$.

Como se supone que todavía no existe adsorción en la punta de la columna, antes de alcanzar el punto de ruptura de la curva de saturación, $X_2 = 0 \text{ kg/kg}$. De esta forma, se puede utilizar la ecuación (F.1). Despejando L_s/Q_L queda la siguiente expresión:

$$\frac{L_s}{Q_L} = \frac{(4.3 - 1.29) \times 10^{-3} \left[\frac{g}{L} \right] \left(\frac{kg}{1000g} \right)}{(0.0107 - 0) \left[\frac{kg}{kg} \right] \left(\frac{kg}{1000g} \right)} = 0.281 \frac{g}{L} \quad (F.7)$$

haciendo la conversión de a $L_s/Q_L \text{ kg/m}^3$,

$$\frac{L_s}{Q_L} = \left(0.281 \frac{g}{L} \right) \left(\frac{kg}{1000g} \right) \left(\frac{1000L}{m^3} \right) = 0.281 \frac{kg}{m^3}$$

Por lo tanto se requieren de 0.281 kg de carbón por m^3 de agua tratada para tener una masa suficiente antes de que los detergentes alcancen una concentración de ruptura (C_R/C_0) del 30% o igual a 1.29 mg/L . Esta cantidad de carbón es menor que la obtenida por el método PRECAM.

Este método supone que la concentración de soluto sorbido en el carbón, a la entrada de la columna, es la concentración máxima en la fase sólida (q_m). Si al método se le hace una modificación y, en lugar de utilizar la concentración máxima, se utiliza la concentración al equilibrio en la fase sólida (q_e) de las isotermas, de Freundlich, de adsorción de detergentes, el resultado final será una masa de carbón mayor y más cercana a la obtenida por el escalamiento de la prueba tipo PRECAM. El cambio anterior puede ser justificado considerando la hipótesis siguiente: la concentración de soluto sorbido en la entrada de la columna es igual a la concentración al equilibrio porque no es posible llegar a la saturación

en el fondo cuando aún no ha habido adsorción en la punta. Lo anterior se acentúa con un agua residual que involucra varios tipos de compuestos, algunos no muy afines a la superficie del carbón. Por lo explicado anteriormente, si se utiliza la capacidad de adsorción al equilibrio (q_e) en lugar de la capacidad máxima de adsorción (q_m), se asegura la cantidad de carbón necesaria para la columna

Haciendo el cambio de q_m por $q_e = 5.70 \text{ g/kg}$ (0.0057 kg/kg), obtenida de las isothermas de adsorción (Freundlich) de detergentes del LQ-1000, se puede hacer la sustitución en la ecuación (F.7). Entonces, el resultado de $L_s/Q_L = 0.528 \text{ g/L}$ (0.528 kg/m^3).

Si se toma como base un periodo de retrolavado de 7 días, mismo período que el usado en el escalamiento de las pruebas tipo PRECAM y la mitad del gasto, debido a que se requieren un mínimo de dos columnas de adsorción, la masa total será de:

$$M = \left(0.528 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) \left(75 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right) (7d) = 277 \text{ kg}$$

La masa obtenida por este método modificado, lechos en movimiento a contra-flujo, es igual a 277 kg y puede decirse que es similar a la obtenida por el método PRECAM de escalamiento de minicolumnas, que es igual a 282 kg.

Se debe señalar la importancia de obtener resultados similares, al escalamiento normal de la prueba tipo PRECAM, debido a que el método descrito representa una alternativa de diseño que puede realizarse a partir de la información obtenida de esta prueba PRECAM u obtenida de las pruebas de isothermas hechas en el laboratorio.

ESTABILIZACIÓN Y DISPOSICIÓN DE RESIDUOS GENERADOS EN ESTA INVESTIGACIÓN

RESIDUOS DE LA DQO

Los residuos generados de los análisis de la DQO fueron dispuestos en un frasco bien etiquetado para que, posteriormente, se envíen a RIMSA para su estabilización y disposición final.

AGUA RESIDUAL

El agua residual tratada fue neutralizada, a valores de pH entre 6.5 y 7.5, mediante la adición de pequeñas cantidades de hidróxido de sodio antes de ser vertida al drenaje de laboratorio.

CARBÓN LQ-1000 Y COQUE ACTIVADO

El carbón activado LQ-1000 y el coque activado que se usaron en la experimentación en reactor continuo fueron confinados en el laboratorio del Instituto de Ingeniería. Posteriormente, cuando se junten más materiales de otras investigaciones, serán enviados a una empresa especializada para su regeneración (RIMSA).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN