



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“TRATAMIENTO DE UN RESIDUO ACUOSO
PROVENIENTE DE UNA INDUSTRIA QUÍMICA
PRODUCTORA DE LÁMINAS DE ACRÍLICO MEDIANTE
ADSORCIÓN EN COLUMNA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

PERLA TATIANA ALMAZÁN SÁNCHEZ

Dirigida por:

**DRA. IVONNE LINARES HERNÁNDEZ
DRA. VERÓNICA MARTÍNEZ MIRANDA
DRA. VIOLETA LUGO LUGO**

Toluca, México, Julio de 2013





3° (EV. DE GRADO)
OFICIO NO 219/2013

Toluca, México, 06 de junio de 2013

**P. DE MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES
PERLA TATIANA ALMAZAN SANCHEZ
FACULTAD DE QUIMICA
P R E S E N T E**

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

M. en C. Reyna María Guadalupe Fonseca
Montes de Oca
PRESIDENTE

Dra. Ivonne Linares Hernández
SECRETARIO

Dra. Verónica Martínez Miranda
PRIMER VOCAL

Dr. Cheikh Fall
SEGUNDO VOCAL

Dra. Violeta Lugo Lugo
TERCER VOCAL

Dra. Patricia Balderas Hernández
SUPLENTE

Dra. Gabriela Roa Morales
SUPLENTE

FIRMA

**ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**

“2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enriquez”

**M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA**

FACULTAD DE QUIMICA
DIRECCION

c.c.p. Archivo

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Calidad del Agua del Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA) a través del proyecto 3192/2012U.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química.

Al Posgrado en Ciencias Ambientales, en especial a la Dra. Patricia Balderas Hernández y al Lic. Juan José Millán, por todo el apoyo.

Al Laboratorio de Calidad del Agua del Centro Interamericano de Recursos del Agua. (CIRA), en cuyas instalaciones se desarrolló este trabajo de investigación, en especial a la maestras Lupita Fonseca y Ana Elisa Alcántara.

Al Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Campus el Rosedal, Facultad de Química, UAEM, en especial al Dr. Enrique Viguera Santiago, por las facilidades prestadas y su apoyo en el uso del equipo de Infrarrojo.

A la Universidad Autónoma del Estado de México, por el apoyo recibido a través del proyecto “Tratamiento de un residuo acuoso proveniente de una industria química productora de láminas de acrílico mediante procesos avanzados” con clave 3192/2012CHT.

A la Facultad de Química por el apoyo para la asistencia al congreso de la AMIDIQ 2012 en Los Cabos, B.C.S. y al congreso ISAHOF 2013 en Acapulco, Gro

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante los estudios de Maestría con un CVU/ No Becario: 413703/257364

Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT), por la beca otorgada para realizar el proceso de titulación con clave 13BTM0374.

A la Industria Química Productora de Láminas de Acrílico por las facilidades prestadas para la obtención de muestras del residuo acuoso.

A mis asesoras: Dras. Ivonne Linares Hernández, Verónica Martínez Miranda y Violeta Lugo Lugo, por todo todas sus enseñanzas, por su apoyo en mi formación y en la realización de esta investigación y por la confianza depositada en mí.

A mis revisores de tesis: Mtra. Reyna María Guadalupe Fonseca Montes de Oca, Dra. Ivonne Linares Hernández, Dra. Verónica Martínez Miranda, Dr. Cheikh Fall y Dra. Violeta Lugo Lugo.

A mis compañeros de la Maestría en Ciencias Ambientales y del Laboratorio de Calidad del Agua (CIRA).

DEDICATORIAS

Primero, antes que todo, quiero dedicar este trabajo a Dios mi padre celestial, a Jesús mi Salvador y al Espíritu Santo mi consolador por su presencia en mi vida. Muchas gracias Dios porque sin tu ayuda nada de esto fuese posible.

A mis padres Justino y Eva y a mi hermano Joel, gracias por todo su apoyo durante este proceso, su ayuda fue crucial para salir adelante; gracias por brindarme su cariño y comprensión, pues cada logro, cada fracaso, cada risa, cada lágrima, ustedes estuvieron conmigo. Gracias por todo. Los amo.

A mis abuelitos, porque su ejemplo me ha hecho fuerte. Gracias abue Lolita por todas sus oraciones, por su fortaleza, por su grande fe. Gracias a todos mis tíos, tías, primas y primos, en especial a mi tía Luz, mis primas Thelma y Soni, a mis sobrinos Sam, Baruc, Manuel y Key.

A todos mis amigos de la Maestría en Ciencias Ambientales por brindarme su amistad y por su gran apoyo en esta grandiosa etapa, por sus consejos, comentarios y sugerencias.

Deii muchas gracias por tu apoyo incondicional y por motivarme a seguir adelante Mil gracias por tu amistad.

Ranulfo muchas gracias por su empeño, por abrirnos el camino a los que seguimos trabajando con este residuo acuoso.

Monse, Sofi, Sag, Ross, Javier, Cristian, Ceci, Mario, Luis Enrique (sargento) gracias por sus consejos y ayuda en el laboratorio, por todos los momentos agradables que pasamos y por hacer cada día más alegre trabajando por la ciencia.

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio del tratamiento de un residuo acuoso generado por una industria química que produce láminas de acrílico a partir de metacrilato de metilo; este residuo está constituido principalmente por ácido sulfúrico, amonio y compuestos orgánicos solubles; los resultados de la caracterización indican un valor de la demanda química de oxígeno (DQO) de 651.25 g O₂/L, carbono orgánico total (COT) de 227.86 g/L, color de 352'500 unidades de Pt/Co y un pH de 5.3. La caracterización del residuo efectuada mediante espectroscopia de infrarrojo (IR), efectivamente mostró grupos funcionales de los materias primas e intermediarios de la síntesis de metacrilato de metilo.

En un inicio, se planteó el tratamiento por adsorción con carbón activado, sin embargo sólo se obtuvo una remoción del 25% de color y 21% de DQO empleando un sistema batch; y considerando que dichos porcentajes se verían minimizados en el tratamiento en columna se propuso realizar un pre-tratamiento, para ello se llevó a cabo el proceso Fenton como proceso de oxidación avanzada (POA) usando Fe²⁺ en cantidades catalíticas y peróxido de a pH 2 y 5.3 con la finalidad de oxidar parcialmente la materia orgánica disuelta. De acuerdo con el diagrama de distribución de especies del residuo, se observó que el ion amonio podría ser oxidado a iones nitrito y nitrato durante el proceso de oxidación por Fenton, ocasionando un inconveniente mayor si el agua tratada fuese descargada. Por tal motivo se realizó la recuperación de amoniaco mediante una destilación simple alcanzando una eficiencia del 52%.

Es así que las cinéticas e isotermas de adsorción del residuo se llevaron a cabo con y sin la destilación del amoniaco y oxidado parcialmente, obteniéndose un tiempo de equilibrio de 60 y 80 min respectivamente. A un pH de 2, el tratamiento sin destilar el amoniaco mostró una remoción del 16.41% y 91.24% para COT y color a un pH de 2; mientras que para el residuo destilado, hubo una remoción del 17.60% y 84.08% para COT y color a un pH de 2. Se obtuvieron capacidades máximas de adsorción de COT y color para el residuo no destilado de 12.38 U PtCo/g CA y 1.15 g COT/g CA; y para el residuo destilado de 22.56 U PtCo/g CA y 12.301 g COT/g CA, ambos a un pH de 2.

Finalmente se evaluó el comportamiento del sistema en continuo en columnas de adsorción a tres diferentes alturas de lecho de carbón activado; obteniéndose que a 6.5 y 4.5 cm, la constante cinética K_{Th} de Thomas para color y COT disminuye al incrementar la altura del lecho; mientras que la capacidad de adsorción q_0 aumenta; con una R^2 para color >0.94 y para COT >0.80.

ABSTRACT

This work presents a study of treatment of aqueous residue generated by a chemical industry which produces acrylic sheets from methyl methacrylate; the residue is mainly composed of sulfuric acid, ammonium ion and soluble organic compounds. The results of characterization indicated a value of chemical oxygen demand (COD) of 651.25 g O₂/L, total organic carbon (TOC) of 227.86 g/L, color of 352'500 units of PtCo and a pH of 5.3. The residue was characterized by infrared spectroscopy (IR), where were founded the functional groups of raw materials and intermediates in the synthesis of methyl methacrylate.

Initially, it was only proposed adsorption on activated carbon, however it obtained a 25% removal of color and 21% of COD using batch system, these percentages would be minimized in the treatment column. Therefore, it was proposed a pretreatment using Fenton as advanced oxidation process (AOP) with Fe²⁺ in catalytic amounts and hydrogen peroxide at pH 2 and 5.3 for carried out the partial oxidize of dissolved organic matter. According to the species distribution diagram of the residue, the ammonium ion could be oxidized to nitrite and nitrate ions in the Fenton oxidation process, which causes a major drawback if the treated water was disposal. Therefore a recovery of ammonia was performed by simple distillation with an efficiency of 52%.

Kinetics and isotherms adsorption of residue carried out with real residue and residue with ammonia distilled and partially oxidized. An equilibrium time obtained was 60 and 80 min respectively. At pH 2, the treatment of undistilled residue shows a removal of 16.41% and 91.24% for TOC and color; while distilled residue there was a removal of 17.60% y 84.08% for TOC and y color. The maximum adsorption capacities obtained for undistilled residue were of 12.38 U PtCo/g AC and 1.15 g TOC/g CA; and for distilled residue were of 22.56 U PtCo/g AC and 12.301 g TOC/g CA, both at pH 2.

Finally, the behavior of the system in continuous adsorption columns was evaluated at three bed heights. For 4.5 and 6.5 cm, the Thomas's kinetic constant (KTH), for color and TOC decreases with increasing dose of the adsorbent, while the adsorption capacity q_0 the opposite happens, with a regression coefficient (R²) for Color > 0.94 and for COT > 0.80.

CONTENIDO

| | |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN..... | X |
| 1 ANTECEDENTES..... | 1 |
| 1.1 Metacrilato de metilo | 2 |
| 1.2 Tratamiento de las aguas residuales y/o residuos | 3 |
| 1.2.1 Tratamientos avanzados de aguas residuales | 4 |
| 1.3 Remoción de constituyentes orgánicos disueltos..... | 5 |
| 1.3.1 Remoción compuestos orgánicos con respecto a valores de DQO..... | 6 |
| 1.3.2. Tratamientos empleados en la degradación de acrílicos..... | 6 |
| 1.4 Carbón activado | 7 |
| 1.4.1 Tipos de carbón activado | 9 |
| 1.4.2 Área específica del carbón | 10 |
| 1.4.3 Estructura porosa del carbono..... | 10 |
| 1.4.4 Aplicación de carbón activado para la remoción de compuestos orgánicos.. | 11 |
| 1.4.5 Disminución del valor de la DQO en residuos acuosos por carbón activado | 11 |
| 1.5 Adsorción | 12 |
| 1.5.1 Tipos de adsorbentes | 13 |
| 1.5.2 Factores que afectan la adsorción..... | 13 |
| 1.5.3 Adsorción sobre carbón activado | 15 |
| 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... | 21 |
| 3. JUSTIFICACIÓN..... | 22 |
| 4. HIPÓTESIS | 23 |
| 5. OBJETIVOS | 23 |
| 5.1 Objetivo general | 23 |
| 5.2 Objetivos específicos | 23 |
| 6. METODOLOGÍA..... | 24 |
| 6.1 Diagrama de bloques | 24 |
| 6.2 Muestreo | 24 |
| 6.3 Caracterización del residuo acuoso | 24 |
| 6.3.1 Caracterización fisicoquímica del residuo acuso. | 24 |
| 6.3.2 Espectroscopia infrarroja IR | 25 |
| 6.4 Destilación de Amonio..... | 25 |
| 6.5 Oxidación de la materia orgánica mediante Fenton | 25 |
| 6.6 Cinéticas de adsorción | 26 |
| 6.7 Isotermas de adsorción | 26 |
| 6.8 Diseño de columna de adsorción | 26 |
| 6.9 Curvas de ruptura..... | 27 |
| 7. RESULTADOS | 28 |
| 7.1 Introducción..... | 29 |
| 7.1.1 Carta de envío..... | 29 |
| 7.1.2 Artículo | 30 |
| 8. RESULTADOS ADICIONALES | 57 |
| 8.1 Tratamiento del residuo sin amonio | 58 |
| 8.1.1 Cinéticas de adsorción | 58 |

| | |
|---|----|
| 8.1.2 Isotermas de adsorción | 60 |
| 8.2 Columnas de adsorción..... | 63 |
| 9. DISCUSIÓN GENERAL..... | 66 |
| 10. CONCLUSIONES | 69 |
| 11. RECOMENDACIONES..... | 71 |
| 12. ANEXOS..... | 73 |
| ANEXO I Porcentajes de remoción de COT, color y DQO en el proceso de Fenton a valores de pH 2 y 5.3 | 74 |
| ANEXO II Diagramas de distribución de especies del ion amonio y al ion amonio | 75 |
| ANEXO III Valores obtenidos de cinéticas de adsorción en el tratamiento sin destilar amoniaco | 76 |
| ANEXO IV Valores obtenidos de isotermas de adsorción en el tratamiento sin destilar amoniaco a pH 2..... | 77 |
| ANEXO V Valores empleados para el cálculo de isotermas de adsorción en el tratamiento sin destilar amoniaco a pH 4 | 78 |
| ANEXO VI Valores obtenidos de cinéticas de adsorción en el tratamiento con parte del amoniaco destilado | 79 |
| ANEXO VII Valores obtenidos de isotermas de adsorción en el tratamiento con parte del amoniaco destilado a pH 2..... | 80 |
| ANEXO VIII Valores obtenidos de isotermas de adsorción en el tratamiento con parte del amoniaco destilado a pH 4..... | 81 |
| ANEXO IX Valores obtenidos de las columnas de adsorción a tres diferentes alturas de lecho..... | 82 |
| ANEXO X Gráfico de los valores obtenidos a una C_b de color y COT de 50 U PtCo y 11 g/L a diferentes alturas de lecho para la obtención de constantes del modelo de Bohart-Adams..... | 83 |
| 13. PRODUCTOS..... | 84 |
| 14. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 89 |

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Fig. 1 Síntesis del metacrilato de metilo (Weissemel y Arpe, 2003) | 2 |
| Fig. 2 Clasificación de tratamientos de aguas residuales (Adaptado de Ramalho, 2003)..... | 4 |
| Fig. 3 Curva de ruptura ideal (Treybal, 1988)..... | 19 |
| Fig. 4 Cinética de adsorción de color..... | 58 |
| Fig. 5 Cinética de adsorción de COT..... | 59 |
| Fig. 6 Isotherma de adsorción de color..... | 61 |
| Fig. 7 Isotherma de adsorción de COT..... | 61 |
| Fig. 8 Isotherma de adsorción de DQO..... | 61 |
| Fig. 9 Curvas de ruptura de color por CA en columnas con diferentes alturas de lecho y ajustadas al modelo Thomas..... | 64 |
| Fig. 10 Curvas de ruptura de COT por CA en columnas con diferentes alturas de lecho y ajustadas al modelo de Thomas..... | 64 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1 Tratamientos terciarios o avanzados con respecto a valores de DQO | 6 |
| Tabla 2 Tipos de poro en carbón activado..... | 8 |
| Tabla 3 Adsorción de compuestos orgánicos por carbón activado..... | 11 |
| Tabla 4 Parámetros de estudio del residuo acuoso..... | 25 |
| Tabla 5 Concentración molar de Fe^{2+} y H_2O_2 | 26 |
| Tabla 6 Comparación de los modelos cinéticos para la adsorción de color y COT | 60 |
| Tabla 7 Comparación de isothermas de adsorción de color a valores de pH 2 y 4 | 62 |
| Tabla 8 Parámetros obtenidos de las curvas de ruptura y ajustadas a un modelo de Thomas de Color y COT a diferentes alturas de lecho | 65 |
| Tabla 9 Parámetros del modelo de Bohart-Adams a una C_b de color y COT de 50 U PtCo y 11g/L respectivamente a diferentes alturas de lecho. | 65 |

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es actualmente un problema que ha causado alteraciones serias en el medio ambiente. Una de las principales fuentes de contaminación es la descarga de residuos acuosos tóxicos de industrias químicas, metal mecánicas, etc., a cuerpos de agua como ríos, lagunas, presas, entre otras, sin realizar un tratamiento efectivo (Metcalf y Eddy, 2003; San Sebastián et al., 2003). Sumando a lo anterior, diversos contaminantes orgánicos refractarios y poco biodegradables están presentes en dichas aguas residuales y son de gran preocupación por sus serios impactos a la salud de los seres vivos debido a su naturaleza tóxica (Anotai et al., 2006). Es por ello que es de gran importancia aplicar procesos adecuados para el tratamiento de aguas residuales y residuos acuosos para disminuir el impacto ambiental que pudieran ocasionar (Oller et al., 2011).

En este tenor, una industria química con sede en el Valle de Toluca, productora de láminas de acrílico, está interesada en realizar el tratamiento a sus residuos acuosos generados y que provienen de las líneas de proceso de su planta ubicada en Cosoleacaque, Veracruz. Es así que este proyecto involucra la propuesta de búsqueda de un tratamiento adecuado para estos residuos acuosos, con el objetivo de reducir el impacto ambiental antes de su disposición o descarga.

La industria química en cuestión, elabora láminas de acrílico a partir de metacrilato de metilo y durante el proceso se generan aproximadamente 300 ton/día de residuos acuosos, constituidos principalmente por ácido sulfúrico, ion amonio y compuestos orgánicos solubles que le proveen color (352'500 unidades PtCo); con un valor de la demanda química de oxígeno (DQO) de 651.25 g O₂/L, carbono orgánico total (COT) de 227.86 g/L, y un pH de 5.3. Al realizar un tratamiento apropiado, parte de estos residuos podrían ser recuperados y aprovechados, con la finalidad de que no haya un impacto negativo al ambiente.

Existen diversos métodos de tratamiento que han sido usados para la remoción de materia orgánica presente en efluentes industriales, como la filtración, intercambio iónico, coagulación floculación, osmosis inversa y electrodiálisis (El-Naas et al., 2010).

Por otro lado, los tratamientos biológicos son preferidos debido a su bajo costo e impacto ambiental, alta remoción de la demanda bioquímica de oxígeno y sólidos suspendidos; sin embargo la presencia de compuestos poco biodegradables y tóxicos en aguas residuales y residuos acuosos limita su aplicación; mientras que los tratamientos químicos pueden ser más efectivos en estos casos (Bianco et al., 2011).

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) han sido usados para la remoción parcial o completa de compuestos orgánicos en aguas y residuos acuosos; entre ellos se encuentran Fenton, foto-Fenton, electro-Fenton, ozonación, fotocátalisis, oxidación O₃/UV, entre otros (Bianco et al., 2011, Oller et al., 2011, Hermosilla et al., 2009, Tunç et al., 2012, Kumar et al., 2008). El proceso Fenton es un atractivo tratamiento para la oxidación de compuestos orgánicos solubles; involucra la reacción entre de sales de Fe²⁺ con H₂O₂ para producir radicales [•]OH, el agente oxidante encargado de la degradación de la materia orgánica (Kumar et al., 2008, Anotai et al., 2010)

Por otros lado, el carbón activado es uno de los materiales que más se ha utilizado en los tratamientos avanzados, principalmente para la eliminación de contaminantes orgánicos disueltos que proveen color, olor y sabor al agua, además de que no pueden ser degradados biológicamente ni son removidos por tratamientos fisicoquímicos convencionales (Metcalf y Eddy, 2003).

Es por ello que el presente proyecto de investigación se propuso el tratamiento de un residuo acuoso proveniente de una industria química productora de láminas de acrílico mediante un sistema acoplado Fenton-Adsorción en columna con carbón activado, en donde el residuo en estudio se trató con un proceso de oxidación por Fenton y posteriormente se aplicó un proceso de adsorción con carbón activado en columna para la remoción de contaminantes orgánicos disueltos para disminuir el impacto ambiental generado por el vertimiento de efluentes tóxicos.

1 ANTECEDENTES

1.1 Metacrilato de metilo

El metacrilato de metilo (MMA, por sus siglas en inglés –methyl methacrylate–), es el monómero que constituye al polimetacrilato de metilo (PMMA, por sus siglas en inglés –poly methyl methacrylate–). El PMMA es usado principalmente como protector en los procesos de fotolitografía, proceso empleado en la producción de semiconductores. El MMA es usado en la manufactura de resinas, productos de plástico y diversos ésteres de metacrilato. Este monómero tiene una solubilidad de 16 g/L en agua y su hidrólisis es insignificante en ambientes neutros y ácidos. Dicho compuesto puede ser rápidamente absorbido por ingestión e inhalación provocando irritación en mucosas nasales y ojos. La toxicidad acuática del MMA es evidente, ya que tiene una alta movilidad dentro de los sistemas acuáticos (USEPA, 1998).

Existen diversos métodos de síntesis de este monómero (MMA), sin embargo el industrialmente empleado es el que usa como materia prima la cianohidrina de acetona, como lo muestra la Fig. 1.

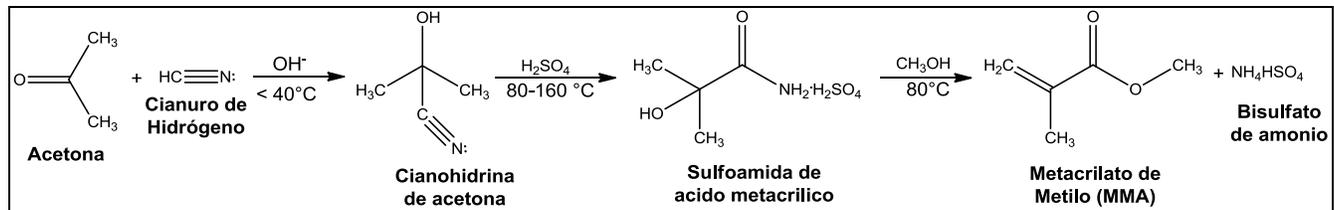


Fig. 1 Síntesis del metacrilato de metilo (Weissemel y Arpe, 2003)

Como puede observarse, existen diversos intermediarios como la cianohidrina de acetona, la cual es libremente soluble en agua (The Merck Index, 2011) y debido a que tiene un alcohol terciario en su estructura, es imposible oxidarlo (Morrison y Boyd, 1998). La generación de este tipo de residuos puede ocasionar un desequilibrio ecológico, es por ello que se requiere seleccionar un tratamiento adecuado antes de su descarga, debido a su limitada biodegradabilidad.

1.2 Tratamiento de las aguas residuales y/o residuos

Las aguas residuales y residuos acuosos tienen una composición variada, provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas (NMX-AA-030-SCFI-2001).

Las aguas residuales contienen nutrientes (nitrógeno y fósforo) que estimulan el crecimiento de plantas acuáticas, pero también pueden contener compuestos tóxicos que pueden ser potencialmente mutagénicos o carcinogénicos. Es por ello, que es de suma importancia la remoción inmediata de dichos compuestos de las aguas residuales mediante un tratamiento, reúso o disposición dentro del ambiente para proteger la salud pública y del ambiente (Metcalf y Eddy, 2003).

Existen diversos métodos de tratamiento que son aplicados a las aguas residuales (Metcalf y Eddy, 2003):

- a) Preliminar:** remoción de constituyentes como palos, arena y grasa que puede causar problemas operacionales o de mantenimiento en el tratamiento.
- b) Primario:** remoción de una porción de sólidos suspendidos y materia orgánica. En ocasiones este proceso es acompañado por la adición de compuestos químicos o filtración.
- c) Secundario:** Remoción de materia orgánica biodegradable (en solución o suspensión), sólidos suspendidos y nutrientes (N y/o P).
- d) Terciarios/avanzados:** Remoción de sólidos suspendidos después del tratamiento secundario mediante filtración. Incluye también la remoción de materia orgánica no biodegradable.

En la Fig. 2 se muestra un esquema general de procesos aplicados en los distintos tratamientos.

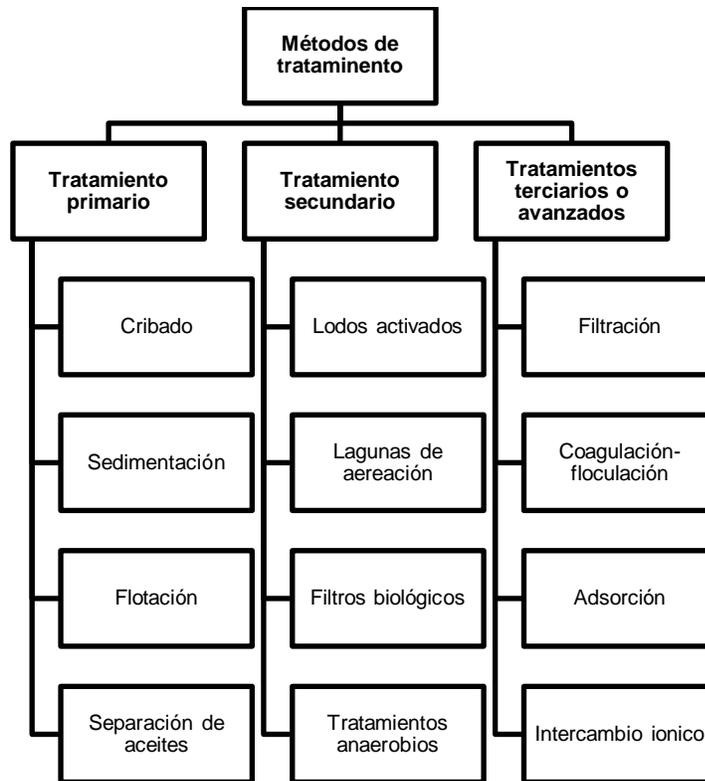


Fig. 2 Clasificación de tratamientos de aguas residuales (Adaptado de Ramalho, 2003)

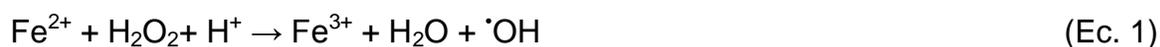
1.2.1 Tratamientos avanzados de aguas residuales

Los tratamientos avanzados de aguas residuales principalmente se definen como un tratamiento adicional necesario para remover constituyentes suspendidos, coloidales y disueltos, después de un tratamiento secundario convencional. Algunos de estos componentes son iones calcio, magnesio, sulfato, nitrato y fosfato, así como compuestos orgánicos sintéticos que no son fácilmente removidos por los tratamientos convencionales (Metcalf y Eddy, 2003) y que también pueden ser aplicados a residuos industriales.

1.2.1.1 Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) están considerados dentro de los tratamientos avanzados; los cuales incluyen el Fenton, foto-Fenton, ozonación, oxidación electroquímica y foto-catálisis (Bianco et al., 2011, Oller et al., 2011, Hermosilla et al., 2009, Tunç et al., 2012, Kumar et al., 2008). El proceso Fenton es un atractivo tratamiento para la degradación de compuestos orgánicos persistentes (Oller et al., 2011) como disolventes, colorantes

(Karthikeyan et al., 2011), plaguicidas, hidrocarburos alifáticos (Che y Lee, 2011) y aromáticos (Anotai et al., 2010), fenoles (Kavitha y Palanivelu, 2004), etc. de aguas residuales debido a su bajo costo y la baja toxicidad de los reactivos empleados. El proceso de oxidación Fenton involucra la reacción de H_2O_2 con sales de Fe^{2+} , este último en cantidades catalíticas (Walling, 1975) para producir radicales $\cdot\text{OH}$ (Ec. 1) el cual ataca las moléculas de colorantes o materia orgánica presente en el agua residual. Las principales reacciones del proceso Fenton son las siguientes (Tunç et al., 2012):



Los radicales hidroperoxilo ($\cdot\text{OOH}$) son generados cuando el H_2O_2 está en exceso (Ec. 2 y 4), sin embargo su potencial de oxidación es mucho más bajo comparado con el radical hidroxilo.



Fenton (1894) fue el primero en investigar la generación de radicales hidroxilo a partir de peróxido de hidrogeno catalizado con Fe^{2+} , cuya reacción generalmente ocurre a valores de pH ácidos entre 2 y 4. Por ejemplo, a valores pH superiores a 4, disminuye la decoloración del colorante rojo ácido 66 (AR66), debido a la rápida descomposición del H_2O_2 y a la desactivación de los iones Fe^{2+} con la formación de hidróxido férrico, disminuyendo la producción de radicales $\cdot\text{OH}$. Lo mismo sucede en la degradación del colorante Naranja ácido II, que al incrementar el pH de 3 a 4, el valor de la constante la constante de velocidad disminuye (Ramirez et al., 2009).

1.3 Remoción de constituyentes orgánicos disueltos

Existen diversos métodos de tratamiento que son usados para remover compuestos orgánicos disueltos. Debido a la naturaleza compleja de estos compuestos, los tratamientos

deben considerar las características específicas del agua residual o residuo y la naturaleza de los constituyentes. Los procesos de tratamiento usados para remover esos constituyentes orgánicos disueltos incluyen: adsorción con carbón, osmosis inversa, precipitación química, oxidación química, oxidación química avanzada, electrodiálisis y destilación (Metcalf y Eddy, 2003).

1.3.1 Remoción compuestos orgánicos con respecto a valores de DQO

En la tabla 1 se muestran tratamientos terciarios o avanzados que pueden emplearse para remover compuestos orgánicos en relación al valor de la DQO.

Tabla 1 Tratamientos terciarios o avanzados con respecto a valores de DQO

| Tratamiento | Características | Desventajas |
|--|--|--|
| Incineración | DQO > 100g/L, T=820-1100 °C | Formación de CO ₂ , NO _x , SO ₂ , HCl |
| Oxidación Húmeda | DQO > 15g/L, T=250-300°C, P=100-150 bar | Presiones muy altas |
| Oxidación con H ₂ O ₂ , O ₃ | DQO < 5g/L, temperatura ambiente, radiación UV | Poco eficiente |
| Métodos electroquímicos | DQO < 5g/L, no se adicionan químicos | Uso de energía eléctrica |

(Adaptado de Comminellis et al., 2010)

1.3.2. Tratamientos empleados en la degradación de acrílicos

Se han realizado diversos tratamientos para la degradación de polímeros acrílicos solubles; entre ellos se encuentran la degradación oxidativa, empleando como agente oxidante peróxidos y la descomposición fotooxidativa. En un estudio realizado por Shukla et al., (2009) sobre la degradación del ácido poliacrílico en solución acuosa, se evalúa la degradación oxidativa empleando persulfatos de sodio, potasio y amonio a un intervalo de temperatura de 50 a 70 °C; mientras que la fotooxidativa fue empleando persulfato de potasio y una lámpara que emite luz a una longitud de onda de 365 nm; encontrándose que la oxidación en ambos casos se ve favorecida al aumentar la cantidad de persulfato y la temperatura.

Mai et al., (2002) realizaron la degradación de diferentes copolímeros de acrilamida y ácido acrílico, compuestos solubles en agua y altamente resistentes a la biodegradación. El tratamiento empleado fue el proceso de Fenton; encontrando que los copolímeros de

acrilamida fueron más fácilmente degradados que el ácido acrílico esto se logró debido a la adición compuestos fenólicos que reaccionan más fácilmente con los radicales hidroxilo que con las cadenas alifáticas.

Shang et al., (2007) evaluaron la oxidación del metacrilato de metilo mediante un proceso de ozonación y ozono/UV. Encontrando que al aplicar sólo el proceso de ozonación al sistema (10 mg/L de O₃) con 500 mg/L de MMA hubo una remoción del 93% y al aplicar un tratamiento acoplado de ozono y radiación ultravioleta, O₃/UV aumento a 96% de remoción. Además encontraron que la mineralización del compuesto es favorecida con el tratamiento O₃/UV, encontrando como intermediarios de degradación al ácido fórmico y acético.

Por otro lado, Li et al., (2012) realizaron la remoción de materia orgánica, sulfatos y amonio de un agua residual proveniente de la manufactura de fibras de acrílico empleando el proceso Fenton, encontrando que las condiciones óptimas fueron una dosis de Fe²⁺ de 300 mg/L y H₂O₂ de 500 mg/L a pH 3 y tiempo de reacción de 2h, con una remoción de la DQO del 65.5%, incrementando la biodegradabilidad de la misma en 429%, por tal motivo no fue necesario realizar una mineralización completa de la materia orgánica, ya que la oxidación parcial minimiza el consumo de reactivos y es sustancial en la reducción de la DQO y la toxicidad.

1.4 Carbón activado

El carbón activado (CA) es un material adsorbente que se emplea comúnmente en la purificación de gases y líquidos, para la separación de mezclas, en catálisis y la protección del ambiente entre otros. Las propiedades de adsorción del carbón activado (CA) son determinadas principalmente por la estructura del poro y la naturaleza química de la superficie. Este material es preparado por la carbonización de materiales orgánicos como cáscaras de almendra o coco y algunos otros materiales incluyen la madera (Cooney, 1999). Sin embargo también se han desarrollado fibras de carbón activado (ACFs, por sus siglas en inglés), las cuales son preparadas a partir de materiales poliméricos como poliacrilonitrilo o resinas fenólicas (Li et al., 2002). La carbonización es producida por el calentamiento del material a una temperatura cercana a los 700°C en una autoclave para degradar los

hidrocarburos. Las partículas carbonizadas son activadas por la exposición a gases oxidantes como vapor y CO₂ a altas temperaturas en un intervalo entre 800 y 900 °C. Estos gases desarrollan la estructura del poro (Ahmad y Hameed, 2009).

En la tabla 2 se muestra el tamaño de poro que puede presentar el carbón activado (CA):

Tabla 2 Tipos de poro en carbón activado

| Tipo de poro | Tamaño de poro |
|--------------|----------------|
| Macroporos | > 50 nm |
| Mesoporos | 2 < x < 25 nm |
| Microporos | < 2 nm |

Fuente: Sing et al., 1985

Durante el proceso de activación, el gas oxidante incrementa la erosión de las superficies internas del carbón, desarrollando una extensa y fina red de poros, además los átomos se extienden sobre la superficie en formas químicas específicas (Cooney, 1999).

Las reacciones que ocurren durante la activación son las siguientes (7-9):



Las reacciones anteriores son la causa de que el carbón sólido sea convertido en especies gaseosas, de modo que al escapar del sólido forma poros en el carbón (Cooney, 1999).

También es posible realizar una activación química del carbón, en la cual la materia prima para producir carbón es impregnada con compuestos como H₃PO₄ o ZnCl₂, efectuando enseguida una pirólisis y posteriormente, el carbón y cenizas obtenidos son lavados para remover el agente activante. Cuando se emplea madera como materia prima y se realiza la activación química, se lleva a cabo la deshidratación de la celulosa durante la pirólisis, dando como resultado, la carbonización del esqueleto carbónico de dicha molécula y la creación de la estructura del poro (Dąbrowski et al., 2005).

De acuerdo con Dąbrowski *et al.* (2005), el rendimiento de la activación química es alto, incluso es mejor que el obtenido por la activación física. Otras posibles ventajas de la activación química son su simplicidad, no necesita una previa carbonización de la materia prima, se emplean bajas temperaturas para la activación y existe un buen desarrollo de la estructura de poro.

1.4.1 Tipos de carbón activado

1.4.1.1 Carbón activado en polvo

El carbón activado en polvo o PAC (por sus siglas en inglés) tiene un tamaño de partícula menor a 0.1 mm, los valores más comunes se encuentran en un intervalo de 0.015 a 0.025 mm. Cerca del 50% del total de la producción del carbón activado es PAC. Es usado en los estudios realizados en batch o lote. Sus aplicaciones son principalmente en el tratamiento de aguas residuales industriales y municipales, en la decoloración del azúcar, usos farmacéuticos y remoción de mercurio y dioxinas de flujos de vapor (Bandosz y Ania, 2006).

1.4.1.2 Carbón activado granular

El carbón activado granular o GAC (por sus siglas en inglés) tiene un tamaño de partícula que se encuentra en un intervalo de 1 a 5 mm (Bandosz y Ania, 2006). Es usado principalmente en tratamientos en continuo o columnas (Bansode *et al.*, 2004). Entre sus aplicaciones está la purificación de gases, el recobro de disolventes, filtros de aire y mascarillas, separación de gases, catálisis, entre otros. Algunos usos en fase líquida son en la extracción de oro y en tratamiento de aguas para consumo humano. El GAC comparado con el PAC, tiene la ventaja de que puede ser regenerado y reutilizado más de una vez (Bandosz y Ania, 2006)

El GAC puede dividirse en dos categorías (Bandosz and Ania, 2006)

- a) Carbón activado (CA) sin forma o irregular: obtenido por la molienda y tamizado de briquetas de carbón

- b) Carbón activado (CA) con una forma específica: presenta principalmente formas de cilindro, los cuales son obtenidos por la peletización o extrusión del PAC.

1.4.2 Área específica del carbón

La primera idea que se tiene es que la cantidad de sustancia que el carbón puede adsorber parece ser directamente proporcional a la superficie interna; sin embargo, esto no es siempre cierto (Franz et al., 2000). La presencia de hidrógeno y oxígeno en la superficie del carbón tiene efectos fuertes en las propiedades de adsorción del material. El origen de esos grupos en la superficie puede ser debido a la materia prima empleada (Dąbrowski *et al.*, 2005).

El oxígeno es un importante heteroátomo que se encuentra en los ácidos carboxílicos, en los grupos hidroxilo y grupos carbonílicos. El carbón activado (CA) asume un carácter ácido, cuando es expuesto al oxígeno a una temperatura de 200 a 700 °C o con el uso de oxidantes como el peróxido de hidrógeno, ácido nítrico o mezclas de ácido sulfúrico y nítrico en solución acuosa. El incremento de acidez es explicado por la formación de ácidos carboxílicos y grupos hidroxilo-fenólicos (Li et al., 2002).

1.4.3 Estructura porosa del carbono

De acuerdo con (Li et al., 2002), el tamaño del poro del adsorbente, afecta la adsorción de contaminantes orgánicos en dos formas:

- 1) La fuerza de adsorción incrementa cuando disminuye el tamaño de poro, porque los puntos de contacto entre el adsorbato y el adsorbente incrementan la superficie y el potencial de adsorción entre las paredes de los poros que comienzan a superponerse una vez que el ancho de los microporos es menor que el doble del diámetro de adsorbato.
- 2) El tamaño de exclusión limita la adsorción de contaminantes de cierto tamaño y forma, sobre todo si el poro es demasiado pequeño.

Generalmente el desarrollo de la estructura interna del poro es logrado por la oxidación térmica usando vapor de agua, CO₂ u oxidación química usando ácido fosfórico (Li *et al.*, 2002).

1.4.4 Aplicación de carbón activado para la remoción de compuestos orgánicos

En la tabla 3 se muestran algunos de los usos que se le han dado al carbón activado (CA) para remover compuestos orgánicos solubles en medios acuosos y que no son fácilmente degradados por tratamientos biológicos.

Tabla 3 Adsorción de compuestos orgánicos por carbón activado

| Autor | Contaminante | % de remoción |
|-------------------------|----------------------|---------------|
| (Haydar et al., 2003) | <i>p</i> -nitrofenol | ----- |
| (Kumar et al., 2003) | Resorcinol y catecol | 95 |
| (Nevskaia et al., 2004) | Fenol y anilina | ----- |
| (Mohan et al., 2004) | Piridina | ----- |

1.4.5 Disminución del valor de la DQO en residuos acuosos por carbón activado

Se han desarrollado diversos tratamientos para la reducción del valor de la DQO en aguas residuales, los cuales incluyen filtración, intercambio iónico, coagulación/floculación, osmosis inversa y electrodiálisis. Sin embargo la adsorción es una alternativa atractiva especialmente si el adsorbente empleado es barato y disponible (El-Naas et al., 2010). Se han realizado diversos estudios, en los cuales se ha logrado una reducción significativa del valor de la DQO.

Devi et al. (2008), por ejemplo llevaron a cabo un estudio para reducir los valores de DQO y DBO de agua residual proveniente de industria del café en Etiopia, comparando la eficiencia de dos tipos de adsorbentes, preparando carbón activado a partir de la cascara de aguacate y carbón activado comercial. Las características iniciales del agua residual fueron de 22,000 mg/L del valor de la DQO y de 12,000 mg/L del valor de la DBO. Obteniendo como resultado la reducción de los valores de DQO y DBO en 98.20% y 99.18%, respectivamente utilizando la cáscara de aguacate; de la misma forma al utilizar el carbón activado comercial se obtuvo una disminución del 99.02% y 99.35%, de DQO y DBO.

Ahmad y Hameed (2009), por otra parte emplearon restos de bambú para la obtención de carbón activado haciendo uso de la activación química con ácido fosfórico, para el tratamiento de agua residual de un efluente de la industria textil de algodón en Malasia, principalmente para la reducción de la DQO y color. En cuanto a valores cuantitativos, el valor inicial de la DQO fue de 200-260 mg/L y el color de 450-650 Pt/Co. Después de realizar el tratamiento de adsorción tipo batch con el carbón activado propuesto, se logró una máxima reducción de color y de la DQO de 91.84% y 75.21%.

En un estudio realizado por El-Naas et al. (2010), se mostró que es posible la reducción de la DQO del agua residual de una refinería de petróleo empleando carbón activado preparado a partir del hueso del dátil, fruto de la palmera datilera (*Phoenix dactylifera*) (Al-Shayeb et al., 1995). Las muestras de agua residual de la refinería empleadas, contenían concentraciones de DQO de 3490, 1662 y 950 mg/L. Los autores implementaron un sistema batch, utilizando 20 g de adsorbente por litro de muestra, obteniendo la mayor reducción de la DQO en un tiempo de 30 min.

Satyawali y Balakrishnan, (2007) por su parte estudiaron la remoción de color del agua residual proveniente de una destiladora de alcohol (a partir de melaza) mediante un tratamiento con carbón activado; observando una remoción del color, DQO y COT del 96, 88 y 77% respectivamente.

1.5 Adsorción

La adsorción se define como el proceso de acumulación de sustancias que se encuentran en solución sobre una superficie sólida. Es una operación de transferencia de masa en la que los constituyentes de fase líquida o gaseosa son transferidos a la fase sólida (Metcalf y Eddy, 2003; Burg et al., 2002). Definiendo a el adsorbato como la sustancia que está siendo removida de la fase líquida o gaseosa; mientras que el adsorbente es la fase sólida, sobre la cual se acumula el adsorbato (Foo y Hameed, 2009).

1.5.1 Tipos de adsorbentes

Entre los principales tipos de adsorbentes se encuentran el carbón activado, arcillas, polímeros sintéticos, sílice, zeolitas, entre otros. Dentro de los adsorbentes naturales o biosorbentes se hayan la cascara de naranja, hojas de almendras, cáscara de coco, de nuez, de avellana, etc. (Lesmana et al., 2009); así como bacterias, hongos, algas y levaduras (Kiran y Kaushik, 2008)

1.5.2 Factores que afectan la adsorción

Existen algunos factores que afectan la medida en que un compuesto dado será adsorbido por el carbón activado. Algunos de estos factores se analizan a continuación.

1.5.2.1 Temperatura

En general el aumento en la temperatura disminuye la adsorción debido a que las moléculas adsorbidas acumulan energía vibracional, aumentando las probabilidades de que sean desorbidas de la superficie. Por ello, todas las aplicaciones de interés ocurren bajo condiciones isotérmicas, usualmente a temperatura ambiente (Fontecha-Cámara et al., 2006).

La adsorción sobre carbón activado es posiblemente un proceso exotérmico, por lo que hay una mejor adsorción a bajas temperaturas; no obstante, se ha encontrado que las sustancias fenólicas son mejor adsorbidas en un intervalo de temperatura de 25 a 50 °C. Lo anterior se ve contrastado con respecto a los estudio realizado bajo condiciones anóxicas, para adsorción de fenol y *o*-cresol, ya que esta se incrementa al disminuir la temperatura. De igual modo, las sustancias húmicas, presentan una mayor adsorción al aumentar la temperatura en un intervalo de 1-41 °C (Schreiber et al., 2005).

Por otro lado, El-Naas *et al.* (2010), evaluaron la reducción de la DQO del agua residual de una refinería empleando carbón activado, analizando el efecto de la temperatura y del pH. Las temperaturas estudiadas fueron 25, 40 y 60 °C; observándose que al incrementarse la temperatura de 25 a 60 °C hay una remoción de la DQO del 53%. Este efecto se debe a que

al incrementar la energía cinética del adsorbato con la temperatura, aumenta la disponibilidad del adsorbato en los sitios activos del adsorbente.

1.5.2.2 Naturaleza del solvente

Los solventes tienen un importante efecto en los procesos de adsorción, ya que suelen competir con la superficie del carbón al atraer al soluto. Es por ello que la adsorción de solutos orgánicos presentes en un disolvente orgánico es mucho menor que la adsorción de los mismos cuando se encuentran en solución acuosa (Dowaidar *et al.*, 2007).

1.5.2.3 Naturaleza del soluto

Los compuestos inorgánicos presentan una amplia capacidad de adsorción. No obstante, la fuerte disociación de sales como cloruro de sodio y nitrato de potasio dificulta su adsorción en carbón activado. De ahí la importancia de conocer si la especie en estudio se encuentra en forma ionizada o neutra (Fletcher *et al.*, 2006).

1.5.2.4 pH de la solución

El efecto del pH es fundamental, principalmente cuando se adsorben especies que se ionizan en función del valor de pH del medio acuoso (Wu *et al.*, 2008).

Parande *et al.* (2009) por ejemplo, mostraron que el pH tiene un efecto significativo sobre la disminución del valor de la DQO del efluente de una industria azucarera, evaluando como adsorbente el metacaolín y al carbón obtenido de cáscara de nuez y tamarindo, en un intervalo de pH de 4 a 10 y un valor de la DQO de 6820 mg/L. En los tres adsorbentes estudiados la mayor disminución la DQO se presentó a un pH neutro, siendo más eficiente el metacaolín con una retención del 80%, seguida del carbón de la cáscara de tamarindo con una adsorción del 75% y finalmente el carbón de la cáscara de nuez con un 73% de reducción de la DQO.

El-Naas *et al.* (2010) evaluaron el efecto del pH inicial sobre la remoción de la DQO (3490 mg/L) a 25 °C de un agua proveniente de una refinería, a diferentes valores de pH, en un

intervalo de 2 a 10. Obteniendo como resultado que la mayor disminución de la DQO se lleva a cabo a valores de pH de 7.5 a 8.

1.5.3 Adsorción sobre carbón activado

1.5.3.1 Modelos cinéticos de adsorción en lote

Las cinéticas de adsorción pueden ser descritas por fenómenos como la difusión a través del adsorbente, difusión en los poros y en la superficie y adsorción poro-superficie o por alguna combinación de estos fenómenos. Para examinar el mecanismo del proceso de adsorción pueden utilizarse varios modelos cinéticos como el de pseudo primer orden, pseudo-segundo orden y modelo de Elovich.

1.5.3.1.1 Modelo de Pseudo-primer orden

En el modelo de pseudo primer orden, la velocidad de sorción es proporcional a la concentración del adsorbato. Si el proceso de adsorción sigue una cinética de primer orden, las constantes de sorción de este modelo se obtienen por medio de la ecuación 10, conocida como ecuación de Lagergren (Lagergren, S., 1898), la cual está dada por:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Ec. 10})$$

Dónde:

k = constante cinética de pseudo-primer orden (min^{-1})

q_e = cantidad de adsorbente en el equilibrio (mg/g)

q_t = cantidad de adsorbente al tiempo t

t = tiempo (min)

1.5.3.1.2 Modelo de pseudo-segundo orden

En este modelo, el paso limitante de la velocidad de adsorción es la superficie del adsorbente, donde el adsorbato se remueve debido a las interacciones fisicoquímicas entre las dos fases, por lo que se considera que este modelo describe una posible quimisorción (Ho y McKay, 2003). Este modelo es usualmente representado por la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{1}{((1/k_2 q_e^2) + (t/q_e))} \quad (\text{Ec. 12})$$

Dónde:

q_e = cantidad de adsorbente en el equilibrio (mg/g)

q_t = cantidad de adsorbente al tiempo t

k_2 = es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden

t = tiempo (min)

1.5.3.1.3 Modelo de Elovich

La ecuación de Elovich presentada en 1939; explica fenómenos de adsorción química y es apropiado para sistemas con superficies adsorbentes heterogéneas; este modelo era empleado sólo en la adsorción de gases (Aharoni y Tompkins, 1970, Wu et al., 2009); sin embargo, en años recientes, se ha utilizado usado para describir la adsorción de contaminantes en solución acuosa (Wu et al., 2009, El-Naas et al., 2010). La ecuación de este modelo está dada por:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + (abt)) \quad (\text{Ec. 11})$$

Dónde:

q_t = cantidad de adsorbato adsorbido

a = velocidad de adsorción (mg/g/min)

$1/b$ = parámetro relacionado al número de sitios activos para la adsorción (mg/g)

t = tiempo (min)

1.5.3.2 Isotermas de adsorción

La adsorción es un proceso que tiene como objetivo la remoción de un soluto de una solución y la concentración de este en la superficie del adsorbente hasta que la cantidad de soluto removido está en equilibrio con la superficie. Este equilibrio es descrito expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente (q_e) como función de la concentración de soluto removido en la solución (C_e). Una expresión de este tipo es denominado isoterma de adsorción (El-Naas et al., 2010).

1.5.3.2.1 Ecuación de isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir considera que la energía de sorción de cada molécula es la misma e independientemente de la superficie que se cubre, la sorción se produce solamente en determinados lugares y no hay una interacción entre las moléculas retenidas (Ahmad y Hameed, 2009, Langmuir, 1916).

Este modelo está descrito por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{1}{q_m b} + \left(\frac{1}{q_0}\right) C_e \quad (\text{Ec. 13})$$

Dónde:

q_m = Cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso o adsorbente necesario para formar una monocapa en la superficie (mg/g)

b = Constante relacionada con la energía o la entalpía neta de la adsorción

C_e = Concentración de adsorbato en la solución al equilibrio (mg/L)

1.5.3.2.2 Ecuación de Isooterma de Freundlich

Este modelo muestra la adsorción en superficies heterogéneas, en donde las variaciones de las energías de sorción, como una función de la superficie cubierta, son estrictamente debidas a las variaciones en el calor de adsorción (Freundlich, 1906). La ecuación que describe este modelo relaciona la distribución de un soluto y refleja las interacciones intermoleculares del soluto en ambas fases (de D. Casquero-Ruiz et al., 1988).

La forma de este modelo se presenta con la ecuación:

$$q_e = K_f (C_e^{1/n}) \quad (\text{Ec. 14})$$

Dónde:

q_e = Cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente (mg/g)

K_f = Constante de equilibrio que indica la capacidad de adsorción

$1/n$ = Constante de adsorción que indica la heterogeneidad de la superficie del adsorbente

C_e = Concentración de adsorbato en solución al equilibrio (mg/L)

1.5.3.3 Sistemas en continuo

La sorción en columna tiene diversas ventajas, entre las que se encuentran el alto campo de operaciones y el escalamiento de los estudios en laboratorio a gran escala. Este procedimiento se realiza en un sólo paso, ya que un volumen grande de aguas residuales puede ser tratado en forma continua usando una cantidad definida de adsorbente empacado en la columna (Cooney, 1999; Metcalf y Eddy, 2003). Al final del proceso, la carga de contaminantes puede ser concentrada en volúmenes pequeños para recuperarse, disponerse o contenerse en depósitos adecuados (Aksu y Gönen, 2004).

1.5.3.3.1 Curva de ruptura

Las curvas de ruptura son usadas para obtener la capacidad de adsorción real de la columna, el nivel de saturación del adsorbente, tiempo de contacto así como la calidad del efluente tratado (Metcalf y Eddy, 2003). Se construyen considerando una solución que contiene un soluto fuertemente adsorbido de concentración C_0 . El fluido pasa continuamente a través de un lecho relativamente profundo de adsorbente que está libre de adsorbato. En un principio el efluente del fondo del lecho está prácticamente libre de soluto como se aprecia en la Fig. 1. En (a), la densidad relativa de las líneas horizontales en el lecho sirve para indicar la concentración relativa del adsorbato (Treybal, 1988).

Mientras continúa fluyendo la solución, la zona de adsorción se mueve hacia abajo, con una rapidez más lenta que la velocidad lineal del fluido a través del lecho. Después de cierto tiempo, (b) está saturada con soluto, pero la concentración del efluente C_b es aún cero (Treybal, 1988).

En (c) (Fig. 1), la parte inferior de la zona de adsorción ha alcanzado el fondo del lecho y la concentración del soluto en el efluente ha aumentado bruscamente hasta un valor apreciable por primera vez, denominado como C_c , por lo que se dice que el sistema ha alcanzado el “punto de ruptura”. Ahora la concentración del soluto en el efluente aumenta con rapidez al pasar la zona de adsorción a través del fondo del lecho; en (d) ha alcanzado básicamente el valor final de $C_b=C_0$. La parte de la curva donde la concentración del efluente se encuentra entre las posiciones (c) y (d) se conoce como la curva de “ruptura” (Treybal, 1988).

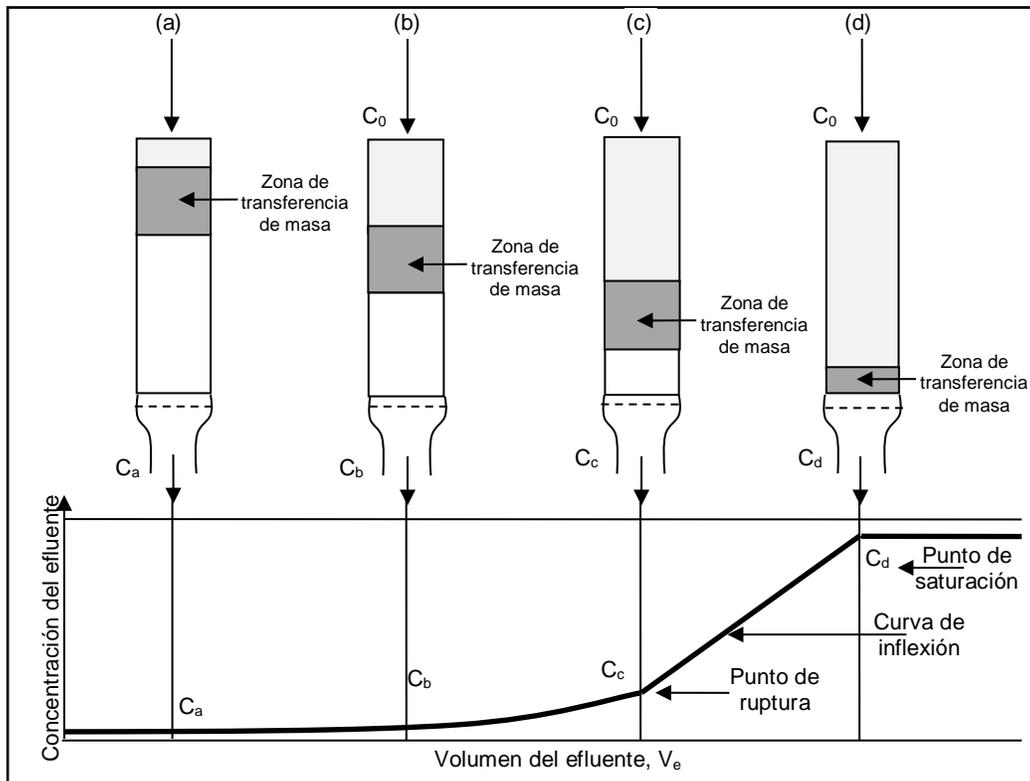


Fig. 3 Curva de ruptura ideal (Treybal, 1988).

1.5.3.3.2 Modelos de adsorción en columna

Para realizar un proceso de adsorción, es necesario el conocimiento de la cinética de adsorción ya que el comportamiento dinámico en el lecho fijo es muy valioso para el cálculo de los proceso de adsorción. Los modelos han sido construidos basándose en ecuaciones de balance de masa, a un adsorbente granular y al empaquetamiento del lecho para la predicción de curvas de ruptura. Además, las ecuaciones semi-empíricas han sido propuestas para modelar curvas de ruptura de adsorción en lecho fijo; entre dichas ecuaciones se encuentran el modelo de Bohart-Adam y de Thomas.

1.5.3.3.2.1 Modelo de Bohart-Adams

Las ecuaciones fundamentales que describen la relación entre C_e/C_0 y t en un sistema en continuo fueron establecidos por Bohart y Adams (1920). Este modelo es usado para describir la parte inicial de la curva de ruptura (Han et al., 2009), además muestra que la velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad residual del carbón activado y la concentración de las especies adsorbidas. Es usado principalmente para simular curvas de

ruptura y predecir el escalamiento de una planta industrial (Khim Hoong, 2010). Este modelo está descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_0}{C_e} = e^{(K_{BA}C_0t_b - K_{BA}N_0\frac{Z}{F})} \quad (\text{Ec. 15})$$

C_0 =Concentración inicial del influente (mg/L)

C_e =Concentración de efluente (mg/L)

K_{BA} =Constante de velocidad de Bohart-Adams (L/mg/min)

N_0 =Capacidad de sorción por volumen del adsorbente (mg/L adsorbente)

Z =Altura del lecho (cm)

F =Velocidad lineal (cm/min)

t_b =Tiempo de ruptura (min)

1.5.3.3.2.2 Modelo de Thomas

El diseño exitoso de un tratamiento de adsorción en columna, requiere de la predicción de concentración-tiempo o curva de ruptura para el efluente y la determinación de la capacidad máxima de adsorción de un adsorbente (Han *et al.*, 2007). La ecuación del modelo de Thomas asume la isoterma de Langmuir y la cinética obedece al modelo de segundo orden (Han *et al.*, 2009). Este modelo está descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_0}{C_e} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_T q_0 M}{Q} - k_T C_0 t_b\right)}} \quad (\text{Ec. 16})$$

C_0 =Concentración inicial del influente (mg/L)

C_e =Concentración de efluente (mg/L)

K_T =Constante de velocidad de Thomas (L/mg/min)

q_0 =Capacidad de sorción del adsorbente (mg/g)

Q =Flujo volumétrico (L/min)

M =Masa del sorbente en la columna (g)

t_b =Tiempo de ruptura de la columna (min)

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el siguiente estudio se propuso un tratamiento para un residuo acuoso proveniente de una industria química, que produce láminas de acrílico, de composición compleja tanto orgánica como inorgánica, del cual se generan ~300 ton/día, con un valor de la demanda química de oxígeno (DQO) de 651.25 g O₂/L, carbono orgánico total (COT) de 227.86 g/L, color de 352'500 unidades PtCo, de iones sulfato de 104 g/L, iones amonio de 48.8 g/L y un pH de 5.3, con la finalidad de disminuir el impacto ambiental que pudiera ocasionar en el caso de ser descargado a cuerpos de agua o al suelo.

Por otro lado, la síntesis industrial de metacrilato de metilo (MMA) se efectúa a partir de cianohidrina de acetona, y de acuerdo a los análisis de infrarrojo realizados, se identificaron los principales grupos funcionales tanto de las materias primas como del producto de la síntesis (MMA). Sin embargo, de acuerdo con la Agencia de Protección ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) la solubilidad del metacrilato de metilo en agua es de 16g/L y presenta una alta toxicidad en sistemas acuáticos; además, la cianohidria de acetona es altamente soluble en agua y representa un alto grado de toxicidad debido al grupo nitrilo, por lo que su presencia en el sistemas acuáticos ocasiona daños severos al ambiente debido a su alta toxicidad (USEPA, 1998).

Es por ello que el principal reto de este proyecto de investigación fue dar una propuesta de solución a un problema ambiental real, mediante la aplicación de un proceso acoplado para el tratamiento de un residuo acuoso con una concentración excesiva de contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos y de esta manera reducir el impacto ambiental que ocasionaría la inadecuada disposición del residuo.

3. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad existe una variedad de tratamientos que podrían aplicarse al residuo acuoso en estudio, de acuerdo a la alta carga de materia orgánica presente (DQO=651.25 g O₂/L, COT= 227.86 g/L, Color=352500 Unidades PtCo), sin embargo, al realizar pruebas preliminares de tratamiento utilizando coagulación/floculación con polihidróxido de aluminio y sulfato ferroso; electrocoagulación y resinas de intercambio iónico; en las pruebas cualitativas no se observó disminución de color presente en la muestra. En función de los resultados anteriores, se aplicaron procesos de oxidación avanzada (POA) como ozonación, electro-Fenton y Fenton, siendo éstos últimos los más efectivos, sin embargo la eficiencia de estos tratamientos radica en el uso de grandes cantidades de Fe(II), peróxido de hidrógeno y ozono (H₂O₂) para degradar totalmente los compuestos orgánicos; lo que podría ocasionar la generación excesiva de lodos con alto contenido de Fe(III), además de una gran desventaja en cuanto a costos se refiere.

Por otro lado, es bien sabido que el carbón activado presenta excelentes propiedades de sorción de compuestos orgánicos solubles, los cuales representan el principal componente en el residuo acuoso en estudio; es por ello que también se realizó un tratamiento preliminar de adsorción con carbón activado en un sistema batch, sin embargo, sólo se obtuvo una remoción del 25% de color y un 21% de DQO.

De acuerdo a los resultados anteriores, en esta investigación se propone un tratamiento del residuo acuoso en estudio empleando un sistema acoplado Fenton-adsorción en columna con carbón activado; de modo que en primer lugar se lleve a cabo la oxidación parcial de los compuestos orgánicos presentes en el residuo acuoso y posteriormente en una segunda etapa el proceso de adsorción con carbón activado.

4. HIPÓTESIS

El tratamiento Fenton acoplado a adsorción en columna con carbón activado disminuye la concentración del carbono orgánico total y el color en un residuo acuoso provenientes de las corrientes del proceso de una industria química productora de láminas de acrílico.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Proponer un tratamiento para el residuo acuoso generado por una industria química productora de láminas de acrílico, mediante un sistema de Fenton acoplado con adsorción en columna con carbón activado.

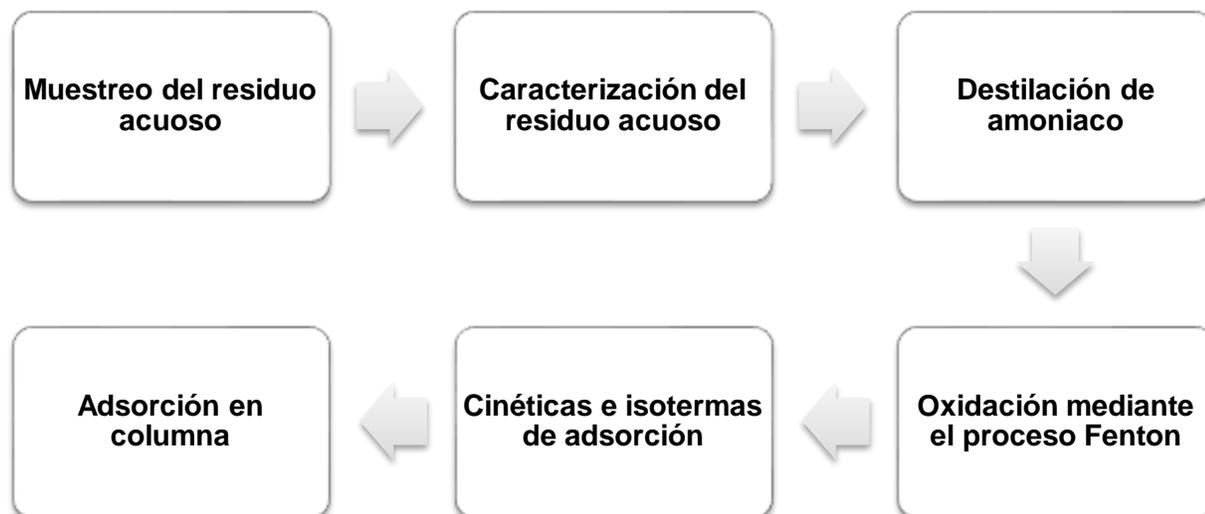
5.2 Objetivos específicos

1. Efectuar la caracterización del residuo acuoso proveniente de una industria química productora de láminas de acrílico, determinando la DQO, COT, color, IR, pH, sulfatos y nitrógeno amoniacal.
2. Reducir la concentración de amoníaco por destilación.
3. Efectuar el proceso de oxidación mediante Fenton.
4. Desarrollar cinéticas e isotermas de adsorción con carbón activado con el residuo pre-tratado por Fenton.
5. Diseñar columnas de adsorción, tomando como parámetro de diseño la carga hidráulica superficial, el caudal, tamaño de partícula y densidad del carbón activado.
6. Evaluar la adsorción del carbono orgánico total y color mediante modelos cinéticos de adsorción en batch y columna e isotermas de adsorción empleando el programa Origin 8.0.
7. Evaluar los factores que influyen en el proceso de adsorción con carbón activado.

6. METODOLOGÍA

6.1 Diagrama de bloques

En el siguiente diagrama se muestra un esquema general de la metodología realizada en este trabajo de investigación la cual es posteriormente descrita.



6.2 Muestreo

La muestra de residuo acuoso se obtuvo de una mezcla compuesta proveniente de las corrientes de proceso de una industria química que produce láminas de acrílico a partir de metacrilato de metilo ubicada en Cosoleacaque Veracruz. La muestra fue recolectada en un envase de plástico de 25 L. Esta muestra fue utilizada en todo el desarrollo experimental de este trabajo.

6.3 Caracterización del residuo acuoso

6.3.1 Caracterización fisicoquímica del residuo acuso.

Los parámetros evaluados en este estudio fueron los siguientes: demanda química de oxígeno (DQO), color a 455 nm, empleando un espectrofotómetro Hach DR 2800 y carbono orgánico total (COT) usando el equipo de la marca O. I. Analytical 1020A mediante una curva de calibración con biftalato de potasio. La determinación de iones sulfato, amonio y de pH se

realizaron conforme a la normatividad mexicana de análisis de agua (Tabla 5); mientras que le carbono orgánico total se realizó por el método de combustión y el nitrógeno amoniacal por el método Hach.

Tabla 4 Parámetros de estudio del residuo acuoso

| Parámetro | Método | Observaciones |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------|
| Carbono Orgánico Total | Método de combustión. | ----- |
| Sulfatos SO_4^{2-} | Método turbidimétrico | NMX-AA-074-1981 |
| pH | ----- | NMX-AA-008-SCFI-2000 |
| Demanda Química de Oxígeno | Método espectrofotométrico | NMX-AA-030-SCFI-2001 |
| Nitrógeno amoniacal | Método espectrofotométrico | ----- |

6.3.2 Espectroscopia infrarroja IR

El residuo fue analizado por espectroscopia infrarroja (IR) para conocer los posibles compuestos orgánicos que estén constituyendo al residuo acuoso; se utilizó un equipo con transformada de Fourier modo HART de la marca IR-Prestige. En este equipo no es necesario el uso de pastillas de bromuro de potasio (KBr); la muestra se coloca directamente en un lente de diamante.

6.4 Destilación de Amonio

La recuperación de una parte del amonio se realizó mediante una destilación simple. En un matraz de bola de 250 mL se colocaron 200 mL de residuo acuoso y la destilación ocurrió en un intervalo de temperatura de 85-92 °C obteniéndose 100 de destilado. Posteriormente, se adicionaron 50 mL de agua caliente al matraz contenedor del residuo para que el sólido formado pudiera disolverse.

6.5 Oxidación de la materia orgánica mediante Fenton

Después de la destilación, se efectuó la oxidación parcial de la materia orgánica por Fenton se realizó al pH inicial de la muestra (pH=5.3) y a un valor de 2 ajustado con ácido sulfúrico

concentrado (H_2SO_4) empleando un sistema batch. Se aplicaron diversas dosis de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% (Tabla 5) a 10 mL de la muestra. Los reactivos empleados son de la marca J.T Baker. Después de 30 min de reacción, se ajustó el pH a 8.0 con NaOH 6 M para precipitar el Fe^{3+} producido. Es importante mencionar que el proceso de Fenton se realiza para efectuar solamente una oxidación parcial del residuo acuoso en estudio.

Tabla 5 Concentración molar de Fe^{2+} y H_2O_2

| Relación molar | Tratamientos | | | | | | | | |
|----------------------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Fe^{2+} (M) | 0.0183 | 0.0183 | 0.0183 | 0.0183 | 0.0183 | 0.0191 | 0.0191 | 0.0198 | 0.0198 |
| H_2O_2 (M) | 1.2 | 3.4 | 5.7 | 8.0 | 11.5 | 13.8 | 17.2 | 19.5 | 22.9 |

6.6 Cinéticas de adsorción

Una vez realizada la oxidación parcial del residuo, se llevaron a cabo cinéticas de adsorción sobre carbón activado. Utilizando un sistema batch con 50 mL del residuo acuoso y 0.8 g de carbón activado a temperatura ambiente y agitación constante durante 2 h; se tomaron alícuotas a diferentes tiempos y se filtraron al vacío. Se evaluó el comportamiento del color y COT. Los resultados obtenidos se analizaron para obtener las constantes de velocidad aplicando los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden y Elovich

6.7 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se realizaron evaluando 10 puntos, empleando 10 mL de muestra en concentraciones con un intervalo de 1000-66000 U PtCo, 28-434 g/L de DQO y 9.8-144 g/L de COT, empleando 0.1 g de carbón activado al tiempo de equilibrio. La muestra fue filtrada al vacío y se evaluó en la fase acuosa el color, COT y DQO. Los resultados obtenidos se analizaron para obtener las constantes de isotermas de Freundlich y Langmuir.

6.8 Diseño de columna de adsorción

La concepción de las columnas de adsorción se realizó considerando como parámetros de diseño la carga hidráulica superficial ($0.89 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$), el caudal ($1.56\text{E}-4 \text{ m}^3/\text{h}$), tamaño de

partícula ($0.149 > x > 0.105$ mm) y densidad del carbón activado (400 g/L) para llevar a cabo la adsorción en continuo de los compuestos orgánicos presentes en aguas residuales provenientes de una industria química productora de láminas.

6.9 Curvas de ruptura

Para la elaboración de las curvas de ruptura se evaluó la altura de lecho de la columna de adsorción. A las muestras recolectadas después del tratamiento de adsorción en la columna se les evaluó el color y el COT. Finalmente se aplicaron los modelos de adsorción en columna de Bohart-Adams y Thomas empleando software matemático Origin 8.0 para obtener las constantes de los modelos evaluados.

7. RESULTADOS

7.1 Introducción

En la sección de resultados, se muestra un artículo realizado sobre los experimentos realizados al residuo acuoso sin efectuar la destilación del amoniaco. En este artículo se encuentra los datos obtenidos del proceso de oxidación de la materia orgánica y el ion amonio, con cinéticas e isothermas de adsorción a valores de pH 2 y 4.

7.1.1 Carta de envío

De: "Catalysis Today Editorial Office" cattod@elsevier.com

Fecha: 27 de marzo de 2013 18:13:23 GMT-06:00

Para: ivonnelineares1978@yahoo.com.mx

Asunto: Confirmation of Submission

Dear Dr. Linares-Hernández,

Your submission to the special issue in Catalysis Today, entitled "Improvement of biodegradability of methyl methacrylate (MMA) wastewater by coupled Fenton's reagent-adsorption", has been received by the online submission system.

In due course, your manuscript will be given a reference number and you will be notified of this by e-mail.

Your paper will now be sent to referees for their comments and you will be contacted again in due course regarding the results of their evaluation.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System

Catalysis Today

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

7.1.2 Artículo

Improvement of degradability of methyl methacrylate (MMA) wastewater by coupled Fenton’s reagent-adsorption

**Perla Tatiana Almazán-Sánchez^a, Ivonne Linares-Hernández^{b*}, Verónica Martínez-Miranda^b
Violeta Lugo-Lugo^c**

^a Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón esq. Paseo Tollocan S/N C.P. 50120, Toluca, Estado de México, México.

^b Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Unidad San Cayetano, km.14.5 carretera. Toluca-Atlacomulco, C.P 50200, Toluca, Estado de México, México.

^c Universidad Tecnológica del Valle de Toluca, Dirección de Mecatrónica y Sistemas Productivos, Carretera del Departamento del D.F. km 7.5, Ejido de Santa María Atarasquillo, Lerma, Estado de México, México.

Abstract

The discharge of wastewater without optimal treatment has caused the pollution of superficial waters and soil. In this work the MMA wastewater treatment was studied by oxidation/adsorption treatments were applied to improve the degradability of wastewater from the manufacture of acrylic resins with methyl methacrylate (MMA). MMA wastewater has an extremely complex composition, with a chemical oxygen demand (COD) concentration of up to 651.25 g O₂/L, total organic carbon (TOC) concentration of 227 g/L, N-NH₃ concentration of 48.8 g/L and 352,500 PtCo units. In this study, the effects of operating parameters that include the Fenton reagent dosage, the initial pH, and the reaction time on the treatment efficiencies of the Fenton oxidation process were studied. Approximately 94.61% of the color, 72.36% of the COD and 73.30% of the TOC removal efficiencies were achieved under optimum conditions. The improvement in the degradability was attributed to the removal of ammonium and organic pollutants from the wastewater by Fenton process, which was confirmed using Infrared spectroscopy. The potential of powdered activated carbon for organic adsorption from wastewater was also studied; kinetic and equilibrium adsorption studies were performed to evaluate the effect of the contact time and pH. Pseudo-second-order kinetics represented the experimental data well, and Langmuir and Freundlich isotherm models were tested to represent the data. The maximum adsorption capacity obtained was $q_m = 1.15$ g/g for TOC and 11.65 g/g for COD at optimum conditions.

Key words: Methyl methacrylate (MMA); acrylic resins; Fenton; adsorption.

Abbreviations

| | |
|-------------------|---|
| C_e | Concentration of the adsorbate in the solution at equilibrium |
| a | Elovich constant, initial adsorption rate (mg/gmin) |
| AOPs | Advanced Oxidation Process |
| b | Constant of Langmuir isotherm related to the energy or net enthalpy of sorption L/mg) |
| b | Elovich constant, the number of sites available for adsorption |
| COD | Chemical Oxygen Demand |
| EDS | Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy |
| FTIR | Fourier Transform Infrared |
| k_1 | First-order rate constant (1/min) |
| k_2 | Second-order rate constant (g/mgmin) |
| k_f | Equilibrium constant indicative of adsorption capacity |
| MMA | Methyl methacrylate |
| n | Adsorption equilibrium constant whose reciprocal is indicative of the heterogeneity of the surface sorbent. |
| N-NH ₃ | Ammonia Nitrogen |
| PAC | Powdered Activated Carbon |
| P_{ow} | Octanol-water partition |
| q_e | Adsorption capacity at equilibrium (mg/g) |
| q_m | Maximum adsorption capacity |
| q_t | Adsorption capacity at time t (mg/g) |
| SEM | Scanning Electron Microscopy |
| t | Time |
| TOC | Total Organic Carbon |
| U PtCo | Platinum and Cobalt Units |
| UV | Ultraviolet |

1. Introduction

Industrial and economic development has been accompanied by an increase in environmental pollution; in particular, water is the most affected resources, and water pollution generally comes from the discharge of industrial, agricultural or municipal untreated effluents into rivers and lakes, resulting in severe ecological disequilibrium.

Methyl methacrylate (MMA) is widely used in the manufacture of acrylic resins produced in Mexico (Figure 1), where an industry generates approximately 300 tons/day of wastewater consisting primarily of sulfuric acid, ammonium ion and soluble organic compounds (acetone cyanohydrin, methyl methacrylate, methanol, acetone). MMA has a solubility of 16 g/L in water, vapor pressure of 4.2 KPa, and log P_{ow} value (octanol-water partition) of 1.83 at 20 °C [1], and can be rapidly absorbed orally or by inhalation by humans, which irritates the eyes and mucous membranes [2]. The aquatic toxicity of MMA is clear, and the risk of bioaccumulation is limited because its low log P_{ow} value indicates a high mobility within an aquatic system. MMA has, *in vitro*, the potential for inducing mutagenic effects, particularly clastogenicity [2, 3]. MMA wastewater studied in this work has an extremely complex composition, with a chemical oxygen demand (COD) concentration of 651.25 g/L, total organic carbon (TOC) concentration of 227 g/L, N-NH₃ concentration of 48.8 g/L and 352,500 PtCo units that provide color to the residue; if this wastewater is discharged into field cultures, lakes and rivers in a region without pretreatment, severe damage to the ecosystems of the region would occur, primarily due the toxic and dangerous nature of the non-biodegradable organic compounds contained in the effluent of this industry [4].

From the above discussion, it is necessary to implement an optimal treatment to improve the biodegradability of MMA wastewater and minimize environmental and health concerns.

Fig. 1 General synthesis of methyl methacrylate [1]

There are a wide variety of processes used to treat wastewater that contains biodegradable organic compounds and/or non-biodegradable (refractory/xenobiotics) [5], such as biological processes (aerobic, anoxic and anaerobic [4]), which is preferred due its low cost, environmental impact, high removal efficiency of BOD (biochemical oxygen demand) and suspended solids [6]. However, these processes do not produce satisfactory results when used on industrial wastewaters with large amounts of non-biodegradable organic compounds that are resistant to biological treatment [7, 8].

However, advanced oxidation processes (AOPs), which have been used for partial or complete removal of wastewater pollution and for processing products into less toxic and readily biodegradable products [5] have shown high efficiencies in removing organic compounds [6,9]; among these processes are the Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, ozonation, electrochemical oxidation, photo-catalysis, UV oxidation O₃/UV, etc. [6, 10]. The classical Fenton treatment is an extremely attractive option to degrade organic compounds present in wastewater due to the low operating cost and low toxicity of the reagents [11]. The oxidation process involves the reaction of Fe²⁺ salts with H₂O₂ to produce the radical •OH [10], considered the second strongest oxidizing agent after fluorine, with a standard reduction potential of 2.8 V [12]. In this case, Fe²⁺ ions act as a catalyst for the formation of the radical •OH [13]. Fenton's reaction occurs at pH values between 2-4, and the reaction products are carbon dioxide, water and inorganic salts [14].

Moreover, adsorption processes provide an attractive alternative for wastewater treatment. The use of activated carbon as an adsorbent has shown its effectiveness in removing color, inorganic pollutants and dissolved organic pollutants [15, 16], primarily due to the versatility of its high surface area (1000 - 1300 m²/g), its structure, large pore volume and surface adsorption capacity [17,18].

Therefore, the objective of the present work was to evaluate a coupled oxidation/adsorption system to treat wastewater generated by the manufacture of acrylic resins from methyl methacrylate (MMA) to partially fragment the organic matter using a Fenton treatment at a pH of 2 and 5.3 and subsequently, adsorb pollutants with activated carbon at a pH of 2 and 4.

2. Experimental

2.1 Wastewater Sample

The wastewater sample used in this work was obtained from a Mexican chemical industry that produces acrylic sheets from methyl methacrylate. The sample was collected in a plastic container and subsequently characterized.

2.2 Methods of analysis

2.2.1 Sample characterization

The parameters evaluated were the chemical oxygen demand (COD) concentration and color determined using a Hach DR 2800 spectrophotometer, total organic carbon (TOC) concentration

determined using a Total Organic Carbon analyzer (O. I. Analytical 1020A), and sulphates and ammonia concentrations determined using Standard Methods Procedures [19].

2.2.2 Infrared spectroscopy (FTIR).

FTIR spectroscopy has been widely used to characterize organic compounds and ammonium in wastewater. To gain a better insight into the transformation characteristics of organic pollutants in the Fenton and adsorption processes, FTIR spectroscopy was used to analyze the functional groups. The wastewater was analyzed by infrared spectroscopy using the Fourier Transform IR spectroscopy HART mode (IR Prestige-2).

2.3 Adsorbent characterization.

The adsorbent used was a commercial activated carbon of SIGMA de México; the characterization is shown in Table 1. The specific area and pore volume of the carbon were determined by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method using a Micrometrics equipment model Gemini 2360 after the samples were held at 200°C for 2 hours; the specific area was determined to be 1700 m²/g.

Table 2 shows the specific area analyses of activated carbon; the pore diameter of the adsorbent is 2.75 nm

2.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The samples were analyzed by SEM and X-ray microanalysis. The analysis was performed on a Phillips XL-30 microscope to observe the composition and configuration of the structure. SEM provides images of rough material with a resolution down to fractions of a micrometer, whereas energy-dispersive X-ray spectroscopy offers in situ elemental analysis.

2.5 Oxidation treatment by Fenton's reaction

Partial oxidation of organic matter and ammonium was done by Fenton's reagent at a pH of 2 and 5.3 (initial pH of sample), which was adjusted using concentrated sulfuric acid. The effects of operating conditions, such as the H₂O₂ / Fe²⁺ molar ratio, were evaluated according to the experiments described in Table 3. Fenton's reagent was prepared using ferrous sulfate heptahydrate (FeSO₄·7H₂O) and hydrogen peroxide (H₂O₂ 30% v/v, J.T. Baker, USA). Pre- and post-treatment aliquots were collected and analyzed using the TOC, COD and color parameters.

Table 2 Molar concentration of Fe²⁺ and H₂O₂ for different treatments

2.6 Adsorption Kinetics

Adsorption studies were performed in a batch system to obtain rate and equilibrium data; a batch cell with an effective volume of 50 mL was used as the reactor vessel. A known amount of adsorbent (0.8 g of activated carbon) was added into the reactor vessel at room temperature with constant stirring at a pH of 2 and 4. Aliquots of the sample were collected at different times and filtered for TOC and color analysis. The adsorbent material was dried and characterized before and after adsorption using SEM and FTIR. All experiments were done in triplicate.

2.7 Adsorption isotherms

100-mg samples of carbon adsorbent were put in contact with 10 ml of a solution with different concentrations of TOC, COD and color. The mixtures were shaken for 1 h at room temperature at a pH of 2 and 4. Samples were then filtered and analyzed. Data of the kinetic and adsorption isotherms were modeled and analyzed using the software origin 8.6 program.

3. Results and discussion

3.1 Wastewater characteristics

Table 3 shows the characteristics of MMA wastewater used for this work. The wastewater sample presents an acidic pH value of 5.3, which contained both sulphates and ammonium ions in the solution.

Table 3 Characteristics of wastewater

The physicochemical characteristics in Table 3 shows high sulfate concentrations, indicating a strong ionic character of the wastewater, which is interesting because the ionic strength produced by the inorganic matter decreases the hydrophobic character of organic compounds. This result is important because inorganic salts could then enhance the adsorption of organic matter on an activated carbon surface. For this reason, organic ions are more adsorbed than inorganic ions at a carbon surface [20], which indicates that the increase of ionic species decreases the organic compounds' affinity for water, which increases the adsorption process.

3.2 Fenton treatment and effect of H₂O₂ dosage

During a Fenton process, hydrogen peroxide plays an important role as a source of hydroxyl radical generation. Figs. 2-4 show the effects of the hydrogen peroxide dosage on the overall removal of color, TOC and COD, respectively. The results show a direct correlation between an increase in H₂O₂ dose and a decrease in color, TOC and COD levels in the sample (Fe²⁺ and H₂O₂ doses are shown in Table 2). The Fe²⁺ ions were used for catalyze the formation of •OH radicals.

A maximum of 94% color removal efficiency was obtained at an Fe²⁺/H₂O₂ dosage molar ratio of 0.0198/ 22.9 (treatment 9). It is interesting to note that the color behavior was similar when the pHs were 2 and 5.3. Treatments 7-9 show that there is an equilibrium for color, TOC and COD; if the H₂O₂ dosage would be increased, there would not be a major removal of parameter because the equilibrium has been achieved.

Fig. 2 Removal percentage of color at pHs of 2 and 5.3

The maximum TOC removal obtained was 73.30% at a pH of 2 and 68.44% at a pH of 5.3 at an Fe²⁺/H₂O₂ molar ratio dosage of 0.0198/22.9 (Treatment 3, Fig. 3). In general, the removal efficiencies increased as the dosage increased due to the increase in hydroxyl radicals, which were produced through the decomposition of the increased amount of hydrogen peroxide. The increase in the TOC removal efficiency at a pH of 2 could be attributed to the increase in the ionic strength by the pH adjustment done with sulfuric acid.

Fig. 3 Removal percentage of TOC at pHs of 2 and 5.3

Figure 4 shows the COD removal, which was essentially constant when the Fe²⁺/H₂O₂ molar ratio dosage was 0.0198/17.2 to 0.0198/22.9 obtaining a maximum COD removal of 72.4% at a pH of 2 and 66.7% at a pH of 5.3. According to Ince and Tezcanh [21], 0.03125 mole of O₂ (0.0625 mole of H₂O₂) per gram of removed COD is necessary. If these conditions are applied to wastewater at a 1:5 molar ratio of Fe²⁺/H₂O₂, it would take 1.237 kg of FeSO₄·7H₂O and 3.5 L of H₂O₂ per liter of wastewater, which would require an excessive amount of reagents, and the production of iron hydroxide sludge would be a disadvantage in the Fenton process.

The results show that there is a higher oxidation of organic matter with more acidic pH values (pH of 2) and higher H₂O₂ doses; however, because the goal of the Fenton process in this work is only the

partial oxidation of organic compounds, treatment 3 (Table 2) was used for subsequent experiments with a removal efficiency of 68.58% for color, 42.83% for COD and 41.44% for TOC.

Fig. 4 Removal percentages of COD at pHs of 2 and 5.3

The oxidation process of organic matter by the Fenton process through hydroxyl radical generation can be described by Eq. 1 [22, 23]. Eqs. 3-4 show the oxidation reaction, where R represents the organic matter:



According to the molecular structure of MMA, the first attack of molecular $\bullet\text{OH}$ radicals on MMA is primarily at the carbon double bonds (C=C), which has the activating effect due to the electron density. Methyl formate and formaldehyde are expected to be formed and then oxidized to become formic and acetic acids. Accordingly, a possible decomposition pathway of MMA to carbon dioxide and water under the oxidation processes is shown in Fig. 5 [2].

Fig. 5 Possible decomposition pathway of MMA under $\bullet\text{OH}$ radicals [2].

After the Fenton's process, the pH of the wastewater was adjusted to 8 by 6 M of NaOH to precipitate Fe^{3+} , and a temperature increase and foam were observed. This behavior may be attributed to nitrogen matter or ammonia ions that are oxidized at the basic pH values. Fig. 6 shows a distribution diagram, where for a pH range of 0-5, ammonia ions remain in the solution; however, the presence of nitrite ions were observed in a pH range of 5-6.5, and nitrate ions are present at pH values greater than 8. Based on the above information, it is possible that ammonia ions present in wastewater could be oxidized to nitrate ions, as described by Eq. 4 [24].



Fig. 6 Distribution diagram of ammonia ions.

3.3 Adsorption kinetics

The adsorption kinetics, as expressed in terms of the rate of uptake of the solute, which governs the residence time, is an important consideration for economical wastewater treatment applications. Figures 6 and 7 show the relationship between contact time and the sorption capacities of the sorbent. According to the figures, equilibrium was reached in approximately 60 min. To investigate the mechanism of adsorption, the following kinetic models were applied to the experimental sorption data. The feature constants of sorption were obtained using a pseudo-first-order model, pseudo-second-order model and an Elovich model.

3.3.1 The pseudo-first-order model (Lagergren’s Model)

This model is commonly used for homogeneous sorbents and physical sorption, where the sorption rate is proportional to the solute concentration if the sorption behavior exhibits first-order behavior [25]; then, the experimental results could be adjusted to the Lagergren’s equation, where k is the sorption constant of Lagergren (1/min), and q_e and q_t (mg/g) are the amounts of the adsorbed pollutants at equilibrium and at time t (min), respectively.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq. 5})$$

The linear form is

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1 t / 2.303) \quad (\text{Eq. 6})$$

3.3.2 Pseudo-second-order model

The pseudo-second-order model proposed by Ho and McKay [26] is based on the assumption that the rate-limiting step may be chemisorptions, which involves valence forces via the sharing or exchange of electrons between adsorbent and adsorbate

The pseudo-second-order equation is

$$q_t = 1 / ((1/k_2 q_e^2) + (t/q_e)) \quad (\text{Eq. 7})$$

The linear form is

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad (\text{Eq. 8})$$

where k is the pseudo-second-order rate constant for the adsorption process (g/mg min), and q_e and q_t are the amounts adsorbed at equilibrium and at time t (mg/g), respectively.

3.3.3 Elovich model

The Elovich equation is a rate equation also based on the adsorption capacity [27] and is given by Eq. 9:

$$q_t = 1/b \ln(1 + (abt)) \quad (\text{Eq.9})$$

The linear form is

$$q_t = 1/b \ln(ab) + 1/b \ln(t) \quad (\text{Eq.10})$$

where a is the initial adsorption rate (mg/g/min), $1/b$ (mg/g) is a parameter related to the number of sites available for adsorption, q_t is the amount of adsorbate on the surface of the adsorbent at time t (min).

3.3.4 Effect of contact time

Figs. 7 and 8 show the adsorption behavior of TOC and color vs. contact time. The dependence of TOC and color adsorption on activated carbon with contact time was performed at an initial TOC concentration of 227 g/L, 352500 Pt-Co U, carbon dosage of 0.8 g and 50 mL of wastewater at room temperature and at pH of 2 and 4. A rapid increase in the percentage removal within the first 11 minutes of contact time occurred and attained a maximum adsorption at 60 min, where there was no significant change in equilibrium concentration after this time. Based on these results, 60 min was selected as the equilibrium time and used in the subsequent studies. For TOC, the maximum percentage removal obtained was 16.41%, whereas the maximum percentage removal for color was 91.24 % at a pH of 2.

Fig. 7 Adsorption kinetics of color

Fig. 8 Adsorption kinetics of TOC

3.3.5 Effect of pH

pH is an important parameter in sorption procedures due to the ionization of surface functional groups and the composition of solutions. Figs. 6 and 7 show the adsorption kinetics of color and TOC at a pH of 2 and 4 with an equilibrium time of 60 min. From the graphs, it is clear that the adsorption is slightly favored at more acidic pH values, obtaining higher percentages of adsorption at a pH of 2.

Table 4 shows the kinetics constants for pseudo-first-order, pseudo- second-order and Elovich models with the correlation coefficients, and to quantify the applicability of each model, correlation coefficients R^2 were calculated. It can be seen from the table that the pseudo-second-order model fits the experimental data extremely well ($R^2 > 0.990$), which indicates a chemisorption mechanism could prevail for adsorption systems. For the color kinetics, the pseudo-second-order rate constant for a pH of 4 was slightly lower than that obtained for a pH of 2 (0.022 g/ U PtCo min); in contrast, for TOC, the highest rate occurred at a pH of 4 (0.351 g/gmin).

Table 4 Kinetics constants for pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich models for color and TOC

3.4 Sorption isotherms.

The maximum sorption capacity of the sorbent was obtained from analyzing the sorption isotherms. The experimental results were analyzed by Langmuir and Freundlich sorption models using origin version 8.0 software.

3.4.1 Langmuir model

The Langmuir model assumes that the maximum adsorption corresponds to a monolayer saturated with pollutant molecules on the sorbent homogeneous surface [28]. The Langmuir isotherm is expressed by the following equation:

$$q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (\text{Eq.11})$$

The linear form is

$$C_e / q_e = (1 / q_m b) + ((1 / q_m) C_e) \quad (\text{Eq. 12})$$

where q_m is the amount of adsorbate adsorbed per unit weight of adsorbent in forming a complete monolayer on the surface (mg/g), q_e is the amount of adsorbate (mg/g), C_e is the concentration of the

adsorbate in the solution at equilibrium (mg/L) and b is the constant related to the energy or net enthalpy of sorption (L/mg)

Table 5 shows the parameters obtained from the application of this model to the experimental results; the correlation factors for COT, COD and color isotherms were good, and it was found that the sorption capacity for all parameters was significantly better at a pH of 4 than those obtained at a pH of 2. The maximum adsorption capacity obtained at a pH of 4 for color, TOC and COD were 30.652 U PTC₀/g AC, 5.503 g TOC/g AC and 28.57 g COD/g AC, respectively.

3.4.2 Freundlich model

The Freundlich model, which has been applied to adsorbents with heterogeneous surfaces and considers multilayer sorption [29], is given by the following equation:

$$q_e = K_f (C_e)^{1/n} \quad (\text{Eq.13})$$

The linear form is

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (\text{Eq.14})$$

where q_e is the amount of adsorbate per unit weight of adsorbent (mg/g), C_e is the equilibrium concentration of the adsorbate in the solution (mg/L), K_f is the equilibrium constant indicative of the adsorption capacity and $1/n$ is the adsorption equilibrium constant whose reciprocal is indicative of the heterogeneity of the surface sorbent.

In table 5, isotherm parameters K_f , $1/n$ and q_e are summarized. According to the characteristics of the sorbent, it is better to apply the Freundlich model to the experimental results than the Langmuir model because the material used (AC) is a heterogeneous sorbent. Furthermore, the correlation coefficient is shown, it was considered as the main criterion to determine which model was fitted to the system. Also, for this model, the adsorption capacity K_f obtained at a pH of 4 for color, TOC and COD was much higher than those at a pH of 2. Figs. 9, 10 and 11 show the adsorption isotherms of color, TOC and COD at pHs of 2 and 4.

Fig. 9 Adsorption isotherm of color according to the Freundlich model.

Fig. 10 Adsorption isotherm of TOC according to the Langmuir model.

Fig. 11 Adsorption isotherm of COD according to the Freundlich model.

Table 5 Constants of the Freundlich and Langmuir models for color, TOC and COD

3.5 SEM and EDS analyzes

SEM and EDS provides information about the morphology, surface texture, porosity and elemental composition of activated carbon (AC) before and after sorption. As can be seen in Fig. 12 (a), before the sorption process, the AC presents a homogeneous and continuous structure with a composition consisting of C, O, Na and P elements.

After adsorption of the Fenton's wastewater treatment, bright spots appeared on the AC surface (Fig. 12(b)), and Al, Si, S and Ca appeared after the adsorption treatment.

Fig. 12 EDS and SEM of a) activated carbon; b) activated carbon in contact with wastewater

3.6 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of wastewater

FTIR spectroscopy has been widely used to characterize organic compounds and ammonium in wastewater. To gain a better insight into the transformation characteristics of organic pollutants in the Fenton and adsorption processes, FTIR spectroscopy was used to analyze the general functional groups.

As can be seen in Figure 13 (a), which shows the FTIR spectrum of the raw MMA wastewater, there is a band at 3329.14 cm^{-1} corresponding to O-H stretching, and the band at 3329.14 cm^{-1} is attributed to the vibrations of N-H bonds and is due to a primary amide. The band at 2341.58 cm^{-1} is indicative of N-H stretching of ammonium ions. The band at 2086.98 cm^{-1} is attributed to C-N bonds and is due to the nitrile groups. Moreover, the band at 1631.78 cm^{-1} is due to C = O stretching vibrations and is attributed to an ester or a C = C vibration due to the presence of an alkene in the MMA wastewater. At 1442.75 cm^{-1} , the vibration band could be attributed to methylenes and anti-symmetrical deformation of methyl. The 1184.29 cm^{-1} band is due C-OH vibrations corresponding to a tertiary alcohol and shows a band of out-of-plane vibrations at 1041.56 cm^{-1} due to the CH = CH₂ bond.

In contrast, Figure 13 (b) shows the FTIR spectrum of the oxidized wastewater and shows that only the ammonium ion oxidized, and there no more significant change was observed in the remainder of sample. These results agree with Ji et al. (2010) [3], who demonstrated that the oxidation of organic pollutants, such as methyl methacrylate, requires extreme pressure conditions at 2 MPa at a temperature of 220 °C.

Figure 13 (c) presents the FTIR spectrum of wastewater treated by AC adsorption. The band at $2993.52\text{-}2816\text{ cm}^{-1}$ is attributed to the deformation of methyls (C-CH_3). The band at 1188.15 cm^{-1} is indicative of C-OH vibrations, and the band at 2086.98 cm^{-1} could be associated to the C-N stretching of the nitrile group, which is extremely interesting and may indicate the presence of acetone cyanohydrin, a raw material required for the synthesis of methyl methacrylate.

Fig. 13 Infrared spectrums of (a) raw wastewater, (b) oxidized wastewater and (c) treated water by adsorption

3.7 Environmental concerns of MMA wastewater

Wastewater disposition is a serious problem for industries around the world and even more so if the wastewater contains many dangerous pollutants or worse, dangerous pollutants at large concentrations. Fig. 14 (a) shows a diagram of the layers of soil and the migration of ions in wastewater to groundwater when MMA wastewater is discharged into farming soil. Ammonia ions may be oxidized to nitrite, and nitrate ions may be oxidized due to the presence of O_2 and nitrifying bacteria. Also, sulfate ions may be reduced to sulfide ions by H^+ ions present in the wastewater and sulfate-reducing bacteria. We must also consider that the oxidation of organic matter is done at acidic conditions to produce CO_2 , which when in contact with water, becomes carbonic acid, and finally, calcium and magnesium bicarbonates are formed, which increases groundwater mineralization [22, 30].

Fig. 14 Environmental concerns (a) of ions (NO_3^- , SO_4^{2-} and HCO_3^{2-}) and (b) organic compounds (methyl methacrylate, acetone cyanohydrins and methacrylamide) on soil and groundwater

Figure 14 (b) shows the migration of organic compounds, several of which are intermediaries of methyl methacrylate's synthesis. Methanol and acetone are volatile compounds that are not easily absorbed by the soil. Acetone cyanohydrin has a tertiary alcohol, which is freely soluble in water, is impossible to oxidize, and also, inorganic ions may migrate to groundwater [31]. However, methacrylamide and methyl methacrylate can be ionized by H^+ ions present in wastewater, which subsequently increases their solubility, decreases the adsorption process in soil and facilitates their dangerous migration to groundwater.

Conclusions

Oxidation/adsorption treatments were applied successfully to improve the biodegradability of wastewater generated by the manufacture of acrylic resins from methyl methacrylate (MMA).

The effects of operating parameters, which include the Fenton reagent dosage, initial pH value, and the reaction time, on the treatment efficiencies of the Fenton oxidation process were observed. Approximately 94.61% of color, 72.36% COD and 73.30% of TOC removal efficiency were reached under the optimum conditions, an $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ molar ratio of 0.0198/22.9.

The maximum adsorption capacity was obtained by the Langmuir isotherm, where $q_m = 1.15$ g/g of TOC and 11.65 g/g of COD at a pH of 2 at the optimum conditions, and pseudo-second-order kinetics were found to represent the experimental data well.

Acknowledgements

The authors are thankful for the support of the Universidad Autónoma del Estado de Mexico, project 3192/2012U, particularly the Centro Interamericano de Recursos del Agua, CONACYT, SNI and PROMEP support.

References

- [1] K. Weissermel, H-J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, fourth ed., Wiley-VCH, Germany, 2003.
- [2] N.-C. Shang, Y.-H. Chen, H.-W. Ma, C.-W. Lee, C.-H. Chang, Y.-H. Yu, C.-H. Lee, J. Hazard. Mater. 147 (2007) 307..
- [3] D.-R. Ji, C.-C. Chang, Y.-L. Wu, C.-Y. Chang, W.-K. Tu, J.-Y. Tseng, T.-T. Wang, C.-F. Chang, C.-Y. Chiu, Y.-H. Chen, J. Taiwan Inst. Chem. E. 41 (2010) 209.
- [4] J. Anotai, M.-C. Lu, P. Chewpreecha, Water Res. 40 (2006) 1841.
- [5] S. Karthikeyan, A. Titus, A. Gnanamani, A.B. Mandal, G. Sekaran, Desalination 281 (2011) 438.
- [6] P. Kumar, B. Prasad, I.M. Mishra, S. Chand, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 635.
- [7] B. Bianco, I. De Michelis, F. Vegliò, J. Hazard. Mater. 186 (2011) 1733.
- [8] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, Sci. Total Environ. 409 (2011) 4141.
- [9] D. Hermosilla, M. Cortijo, C.P. Huang, Sci. Total Environ. 407 (2009) 3473.
- [10] S. Tunç, T. Gürkan, O. Duman, Chem. Eng. J. 181–182 (2012) 431.
- [11] S. Wang, Dyes and Pigments 76 (2008) 714.
- [12] J. Sun, X. Li, J. Feng, X. Tian, Water Res. 43 (2009) 4363.
- [13] J. Anotai, C.-C. Su, Y.-C. Tsai, M.-C. Lu, J. Hazard. Mater. 183 (2010) 888.
- [14] N. Masomboon, C. Ratanatamskul, M.-C. Lu, J. Hazard. Mater. 192 (2011) 347.
- [15] R. Devi, V. Singh, A. Kumar, Bioresource Technol. 99 (2008) 1853.
- [16] K.Y. Foo, B.H. Hameed, J. Hazard. Mater. 171 (2009) 54.

- [17] M.H. El-Naas, S. Al-Zuhair, M.A. Alhaija, Chem. Eng. J. 162 (2010) 997.
- [18] T.A. Kurniawan, W.-h. Lo, Water Res. 43 (2009) 4079
- [19] APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., APHA, Washington D.C., 1998.
- [20] D. O. Cooney, Adsorption Design for Wastewater Treatment, first ed., Lewis Publishers, USA, 1999.
- [21] N.H. Ince, G. Tezcanh, Water Sci. Technol. 40 (1999) 183.
- [22] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, second ed., NACE, USA, 1974.
- [23] Y. Deng, J.D. Englehardt, Water Res. 40 (2006) 3683.
- [24] C.L. Yap, S. Gan, H.K. Ng, Chemosphere 83 (2011) 1414.
- [25] R.-L. Tseng, F.-C. Wu, R.-S. Juang, J. Taiwan Inst. Chem. E 41 (2010) 661.
- [26] Y.S. Ho, G. McKay, Process Biochem. 38 (2003) 1047.
- [27] R.-S. Juang, M.-L. Chen, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 813.
- [28] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2221.
- [29] Freundlich, J. Phys. Chem. 57 (1906), 385-470.
- [30] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Standard potentials in aqueous solutions, first ed., CRC Press, USA, 1985.
- [31] The Merck Index and Encyclopedia of Chemical, Drugs and Biologicals, 13th ed., USA, 2001.

List of figures

- Fig. 1 General synthesis of methyl methacrylate [1]
- Fig. 2 Removal percentage of color at pHs of 2 and 5.3
- Fig. 3 Removal percentage of TOC at pHs of 2 and 5.3
- Fig. 4 Removal percentages of COD at pHs of 2 and 5.3
- Fig. 5 Possible decomposition pathway of MMA under •OH radicals [2].
- Fig. 6 Distribution diagram of ammonia ions.
- Fig. 7 Adsorption kinetics of color
- Fig. 8 Adsorption kinetics of TOC
- Fig. 9 Adsorption isotherm of color according to the Freundlich model.
- Fig. 11 Adsorption isotherm of TOC according to the Langmuir model.
- Fig. 12 Adsorption isotherm of COD according to the Freundlich model.
- Fig. 13 EDS and SEM of a) activated carbon; b) activated carbon in contact with wastewater
- Fig. 14 Infrared spectrums of (a) raw wastewater, (b) oxidized wastewater and (c) treated water by adsorption
- Fig. 15 Environmental concerns (a) of ions (NO_3^- , SO_4^{2-} and HCO_3^{2-}) and (b) organic compounds (methyl methacrylate, acetone cyanohydrins and methacrylamide) on soil and groundwater

List of tables

- Table 1 Characterization of active carbon
- Table 2 Molar concentration of Fe^{2+} and H_2O_2 for different treatments
- Table 3 Characteristics of wastewater
- Table 4 Kinetics constants for pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich models for color and TOC

Table 5 Constants of the Freundlich and Langmuir models for color, TOC and COD

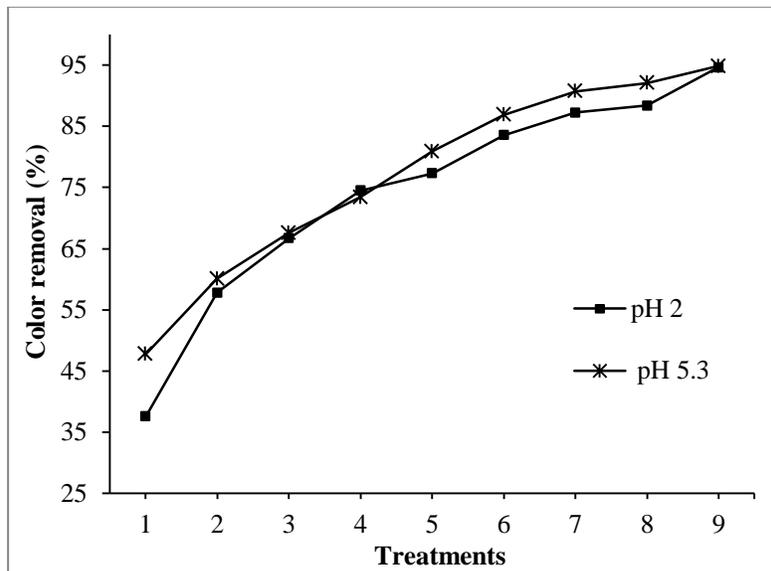
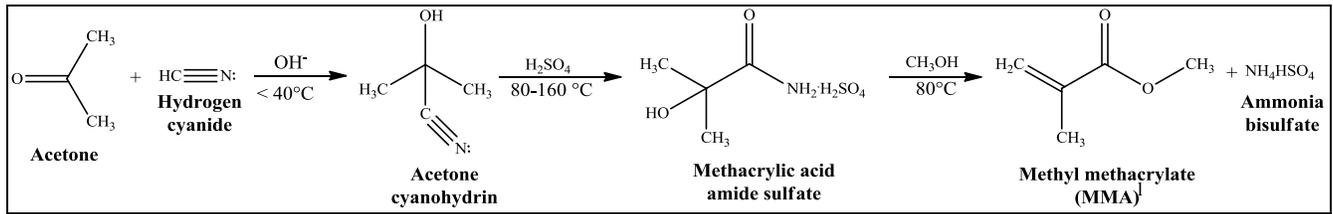


Fig. 2 Removal percentage of color at pHs of 2 and 5.3

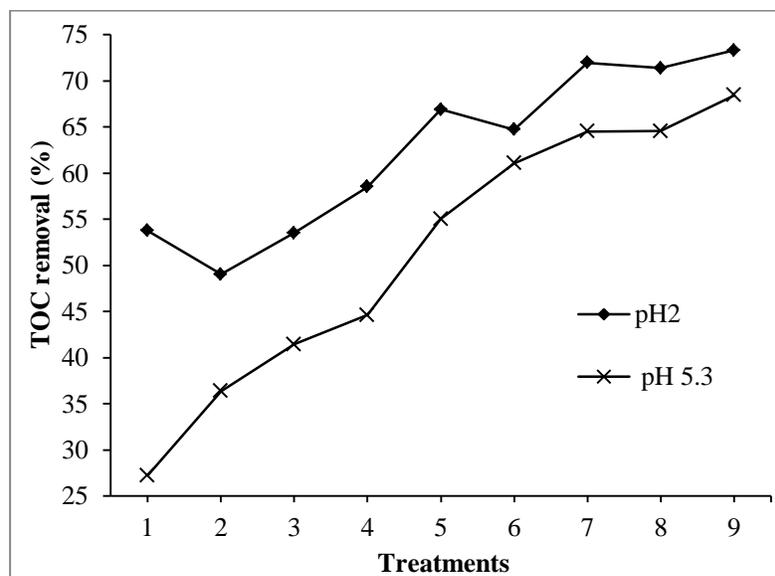


Fig. 3 Removal percentage of TOC at pHs of 2 and 5.3

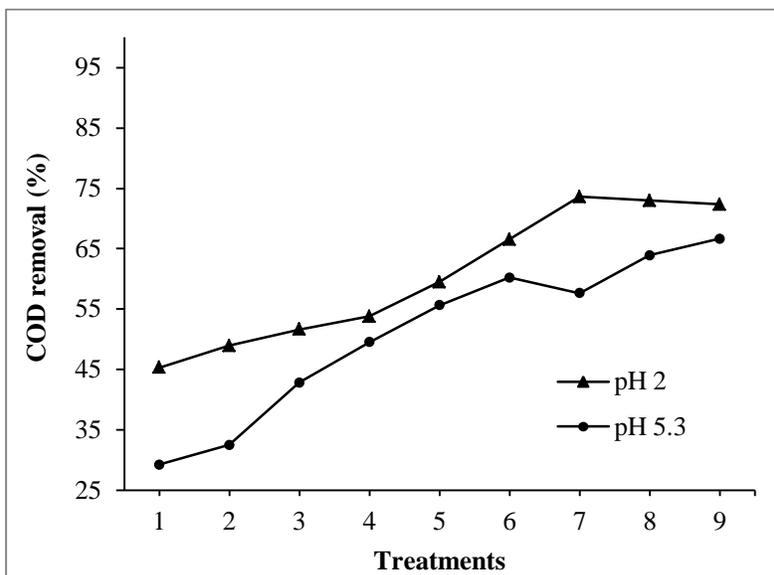


Fig. 4 Removal percentages of COD at pHs of 2 and 5.3

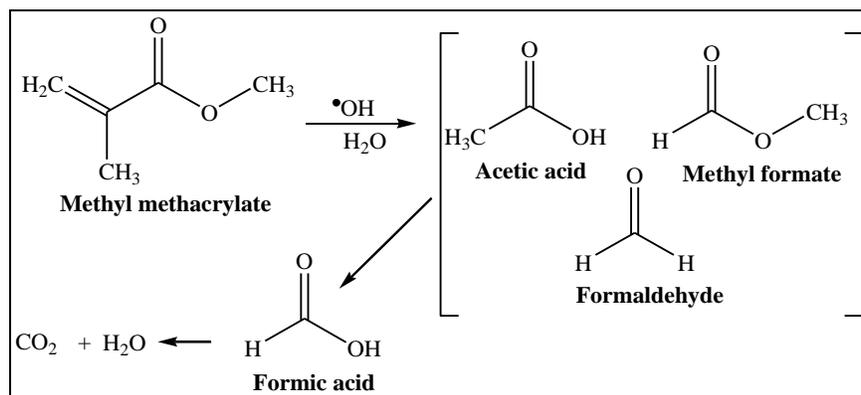


Fig. 5 Possible decomposition pathway of MMA under $\cdot\text{OH}$ radicals [2]

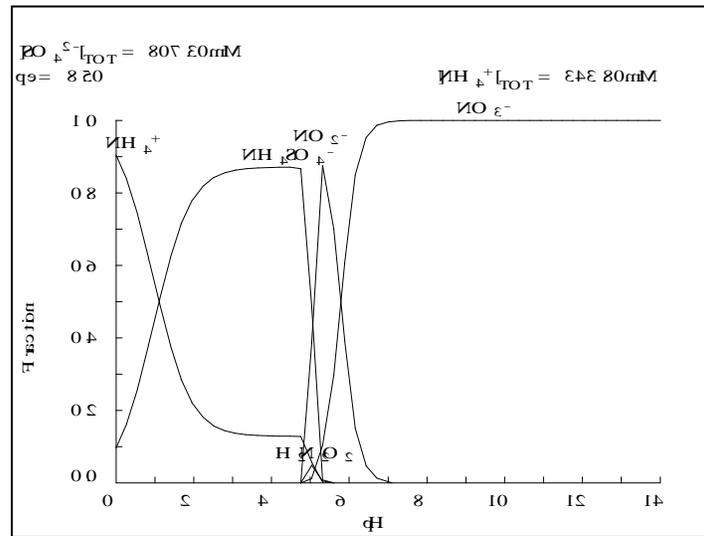


Fig. 6 Distribution diagram of ammonia ions.

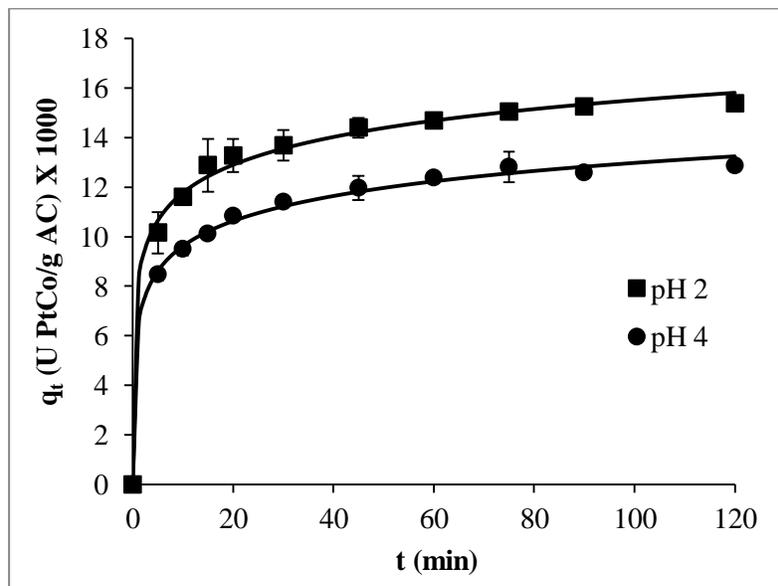


Fig. 7 Adsorption kinetics of color

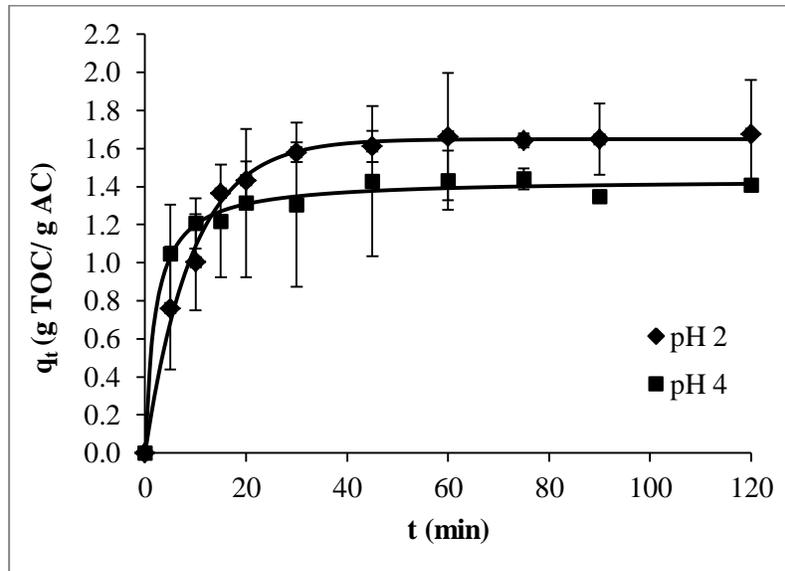


Fig. 8 Adsorption kinetics of TOC

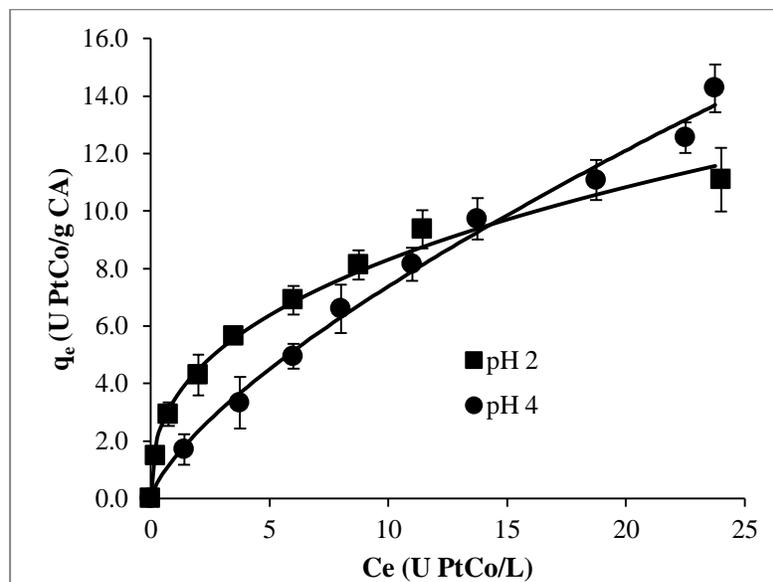


Fig. 9 Adsorption isotherm of color according to the Freundlich model.

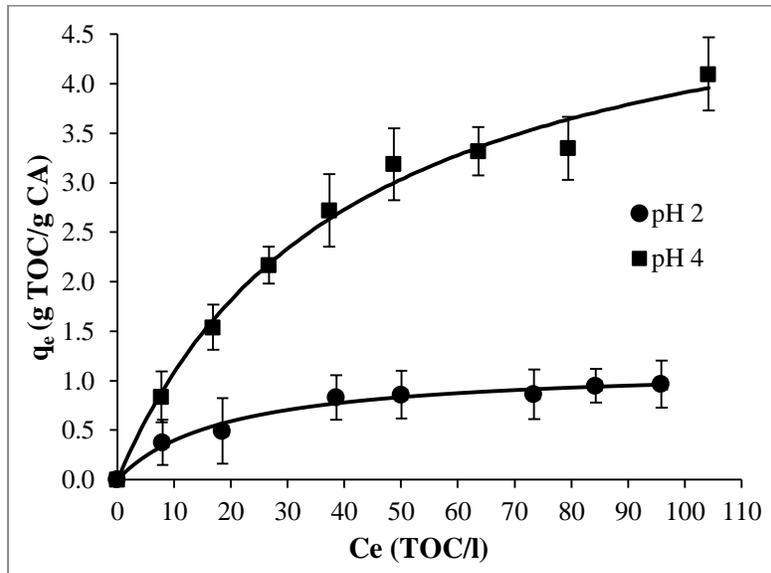


Fig. 10 Adsorption isotherm of TOC according to the Langmuir model.

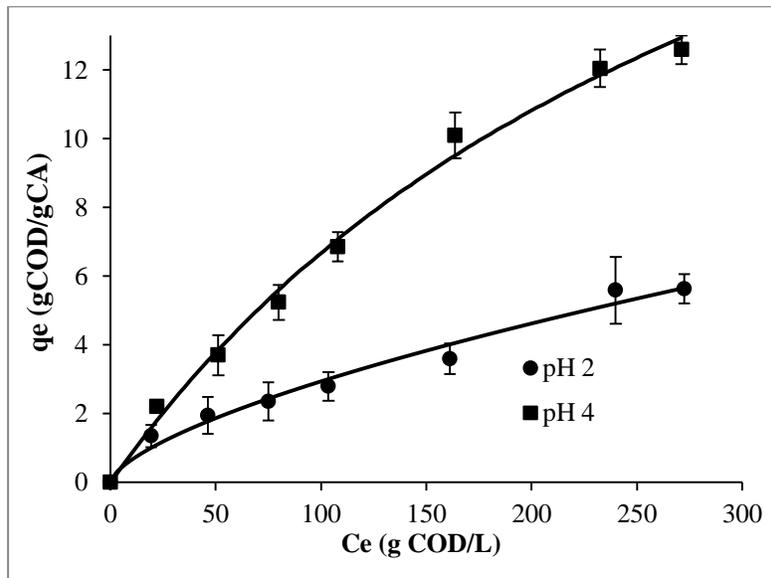


Fig. 11 Adsorption isotherm of COD according to the Freundlich model.

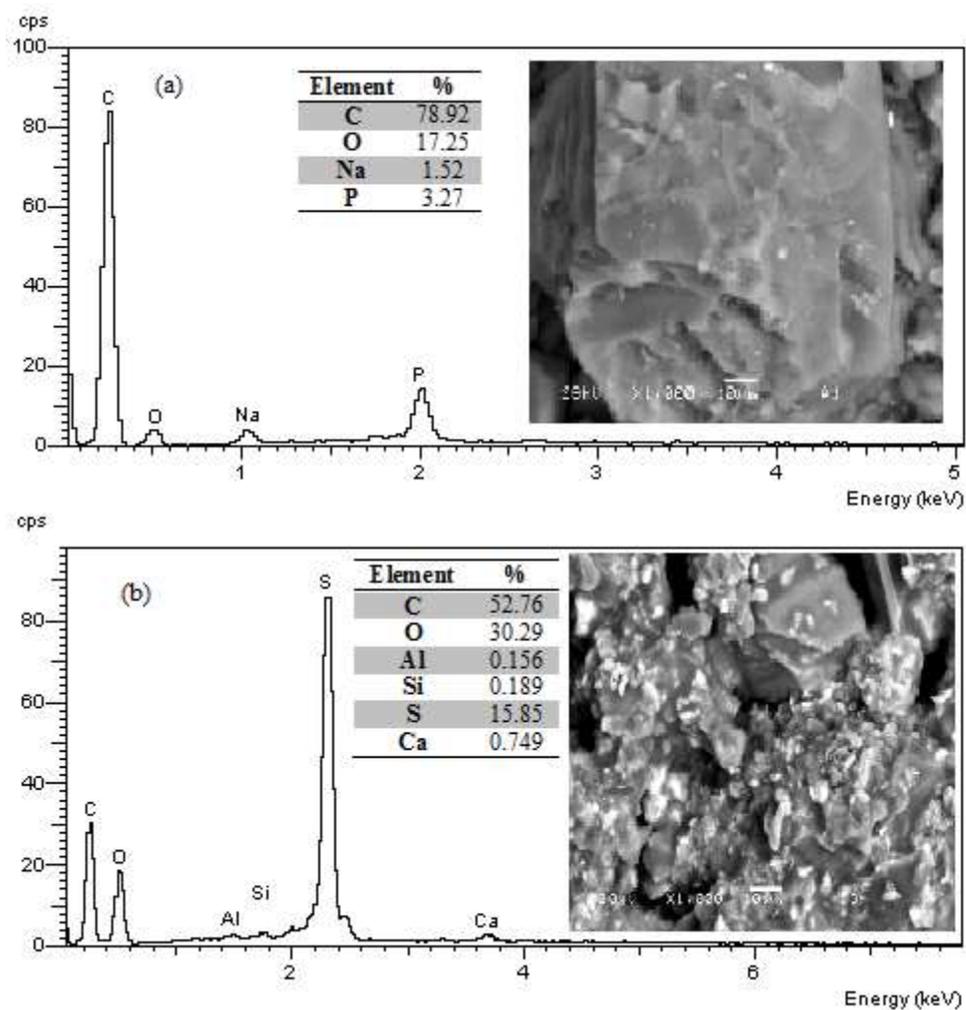


Fig. 12 EDS and SEM of a) activated carbon; b) activated carbon in contact with wastewater

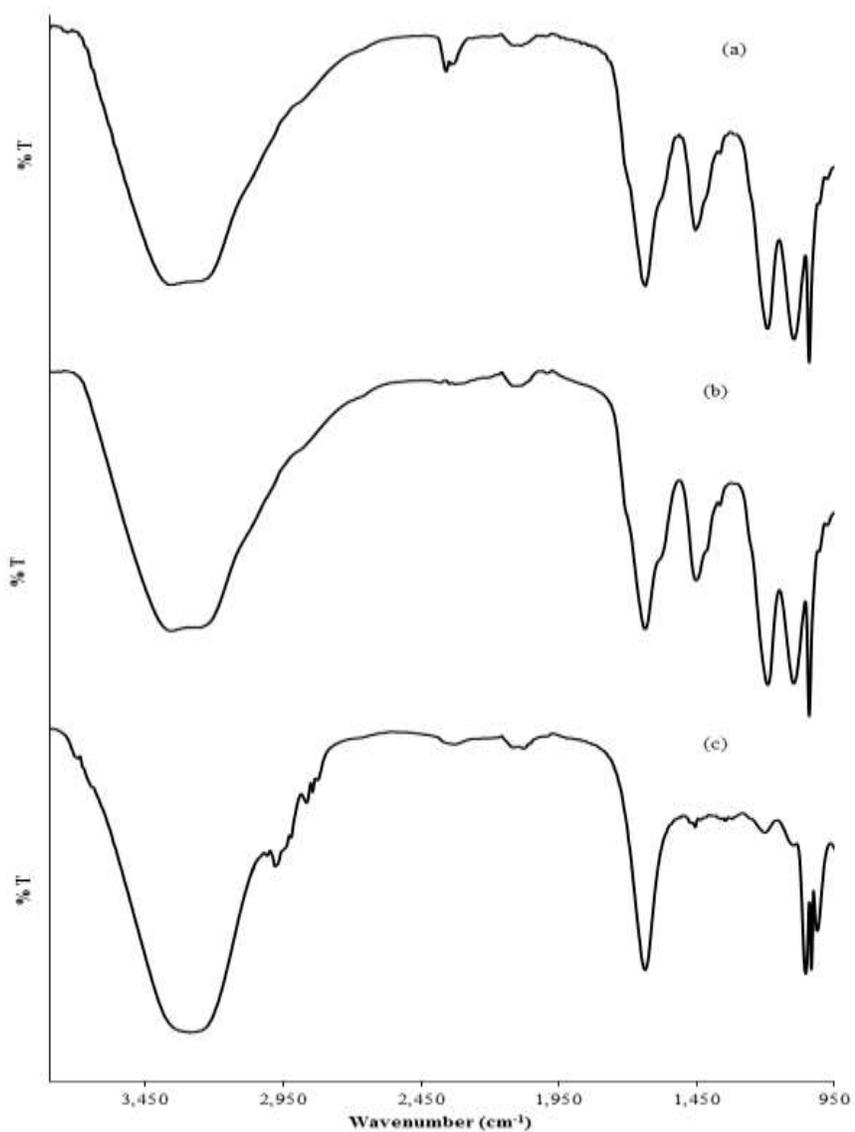


Fig. 13 Infrared spectrums of (a) raw wastewater, (b) oxidized wastewater and (c) treated water by adsorption

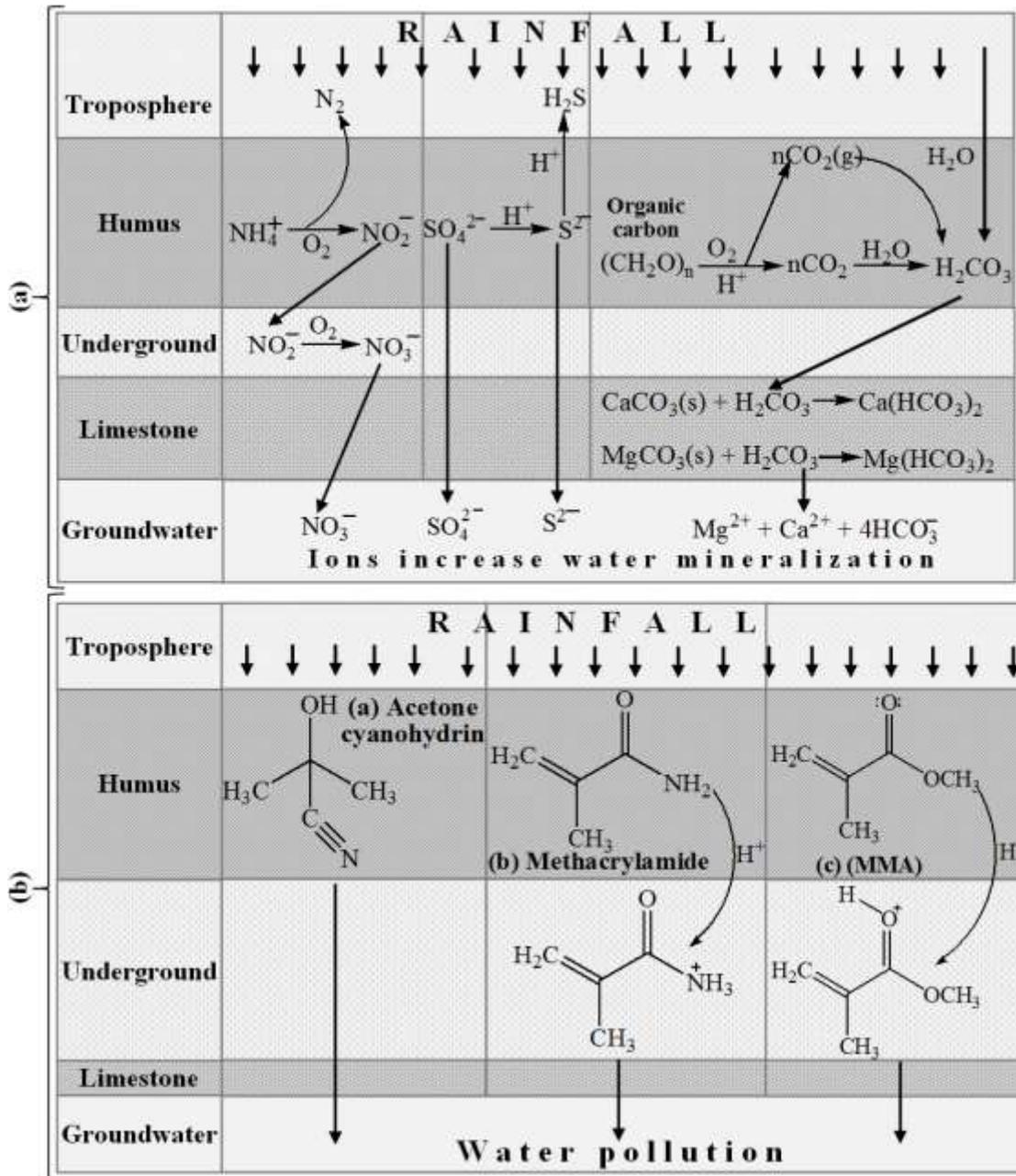


Fig. 14 Environmental concerns (a) of ions (NO_3^- , SO_4^{2-} and HCO_3^{2-}) and (b) organic compounds (methyl methacrylate, acetone cyanohydrins and methacrylamide) on soil and groundwater

Table 1 Characterization of active carbon

| Parameter | Value | Unit |
|---|--------------|--------------------------|
| Iodine number | 1070 | (mg/g) |
| Molasse number | 400 | (mg/g) |
| Ash | 23 | (%) |
| Humidity | 2 | (%) |
| H₂O | 130 | (Wt%) |
| DOP* | 165 | (Wt%) |
| Specific area (BET) | 1703.2 | m ² /g |
| Pore diameter | 2.7538 | nm |
| Pore volume (p/p_0) | 1.726 | cm ³ /g |
| Monolayer volume (Vm) | 391.33 | cm ³ /g (STP) |

*Dispersed oil particle

Table 2 Molar concentration of Fe²⁺ and H₂O₂ for different treatments

| H₂O₂ / Fe²⁺ molar ratio | Treatment | | | | | | | | |
|---|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Fe²⁺ (M) | 0.01 8 | 0.0183 | 0.0183 | 0.0183 | 0.0183 | 0.0191 | 0.0191 | 0.0198 | 0.0198 |
| H₂O₂ (M) | 1.2 | 3.4 | 5.7 | 8.0 | 11.5 | 13.8 | 17.2 | 19.5 | 22.9 |

Table 3 Characteristics of wastewater

| Parameter | Units | Value |
|------------------------------------|---------------|--------------|
| pH | ----- | 5.3 |
| TOC | g/L | 227.9 |
| Color | Units of PtCo | 352500 |
| COD | g/L | 651.3 |
| N-NH₃ | g/L | 48.8 |
| SO₄²⁻ | g/L | 104 |

Table 4 Kinetics constants for pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich models for color and TOC

| Color | | | | | | |
|----------------------------|---------------------|----------------------|-------|---------------------|----------------------|-------|
| | pH=2 | | | pH=4 | | |
| Pseudo-first-order | q_e (U PtCo/g) | K (1/min) | R^2 | q_e (U PtCo/g) | K (1/min) | R^2 |
| | 14.492 | 0.193 | 0.967 | 12.078 | 0.179 | 0.951 |
| Pseudo-second-order | q_e (U PtCo/g) | K (g/ U PtCo min) | R^2 | q_e (U PtCo/g) | K (g/ U PtCo min) | R^2 |
| | 15.649 | 0.022 | 0.999 | 13.297 | 0.018 | 0.999 |
| Elovich | a (U PtCo/g) | b (U PtCo /g) | R^2 | a (U PtCo/g) | b (U PtCo /g) | R^2 |
| | 227.693 | 0.615 | 0.995 | 106.305 | 0.685 | 0.997 |
| TOC | | | | | | |
| | pH=2 | | | pH=4 | | |
| Pseudo-first-order | q_e (g/g) | K (1/min) | R^2 | q_e (g/g) | K (1/min) | R^2 |
| | 1.649 | 0.108 | 0.993 | 1.366 | 0.255 | 0.973 |
| Pseudo-second-order | q_e (g/g) | K (g/gmin) | R^2 | q_e (g/g) | K (g/gmin) | R^2 |
| | 1.8154 | 0.087 | 0.985 | 1.438 | 0.351 | 0.991 |
| Elovich | a (g/g) | b (g/g) | R^2 | a (g/g) | b (g/g) | R^2 |
| | 1.457 | 3.549 | 0.947 | 477.863 | 8.989 | 0.983 |

Table 5 Constants of the Freundlich and Langmuir models for color, TOC and COD

| Color | | | | | | |
|-------------------|------------------------------------|----------------|----------------------|------------------------------------|----------------|----------------------|
| | pH=2 | | | pH=4 | | |
| Freundlich | K (U PtCo/g) | 1/n | R² | K (U PtCo/g) | 1/n | R² |
| | 3.448 | 0.382 | 0.990 | 1.429 | 0.713 | 0.992 |
| Langmuir | q_m (U PtCo/g) | b (L/g) | R² | q_m (U PtCo/g) | b (L/g) | R² |
| | 12.382 | 0.255 | 0.974 | 30.652 | 0.033 | 0.992 |
| TOC | | | | | | |
| | pH=2 | | | pH=4 | | |
| Freundlich | K (g/g) | 1/n | R² | K (g/g) | 1/n | R² |
| | 0.197 | 0.356 | 0.966 | 0.409 | 0.499 | 0.971 |
| Langmuir | q_m (g/g) | b (L/g) | R² | q_m (g/g) | b (L/g) | R² |
| | 1.151 | 0.053 | 0.981 | 5.503 | 0.025 | 0.988 |
| COD | | | | | | |
| | pH=2 | | | pH=4 | | |
| Freundlich | K (g/g) | 1/n | R² | K (g/g) | 1/n | R² |
| | 0.145 | 0.654 | 0.977 | 0.248 | 0.709 | 0.989 |
| Langmuir | q_m (g/g) | b (L/g) | R² | q_m (g/g) | b (L/g) | R² |
| | 11.655 | 0.003 | 0.958 | 28.570 | 0.003 | 0.993 |

8. RESULTADOS ADICIONALES

8.1 Tratamiento del residuo sin amonio

Se realizó un diagrama de distribución de especies del ion amonio (Anexo II), y se observó que posiblemente el ion amonio es oxidado a iones nitrito y nitrato durante el proceso Fenton por el ajuste de pH con hidróxido de sodio para la precipitación de Fe^{3+} , resultaría ser un inconveniente, ya que si el agua tratada fuera descargada a cuerpos de agua, los iones nitrito y nitrato pueden migrar a aguas subterráneas y así aumentar su mineralización. La presencia de iones nitritos por la reducción incompleta de los iones nitrato es preocupante debido a que los nitritos afectan la salud provocando la metahemoglobinemia, enfermedad conocida comúnmente como síndrome del niño azul (Alowitz and Scherer, 2002). Por tal motivo, se efectuó la destilación de amoniaco para minimizar los impactos que pudiera tener el agua después de ser tratada, obteniendo una remoción del 52% del ion amonio (32.14 g/L NH_4^+) en el residuo acuoso.

8.1.1 Cinéticas de adsorción

En la figura 4 se muestra la cinética de adsorción de color y en la figura 5 la cinética de COT a valores de pH 2 y 4 ajustados con ácido sulfúrico concentrado. En ambas figuras se observa un tiempo de equilibrio aproximado de 80 min y no se observa una gran diferencia con respecto a los valores de pH evaluados, únicamente se logra ver una diferencia en la velocidad de adsorción.

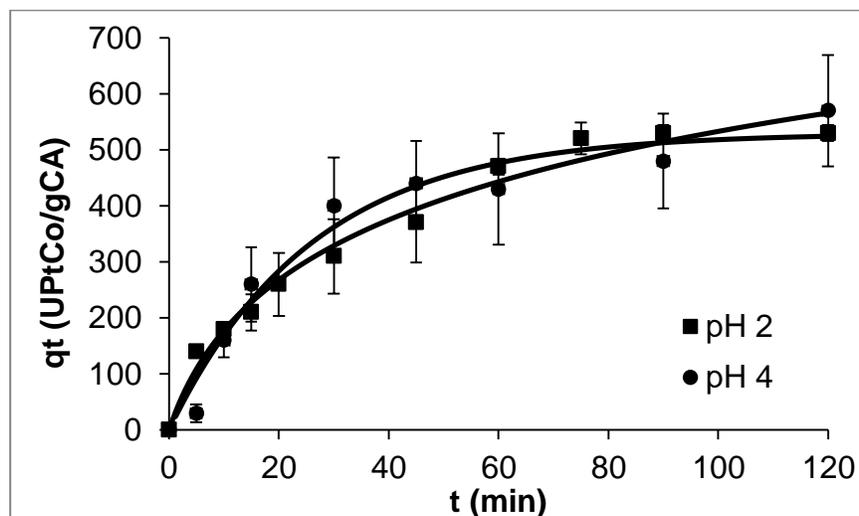


Fig. 4 Cinética de adsorción de color

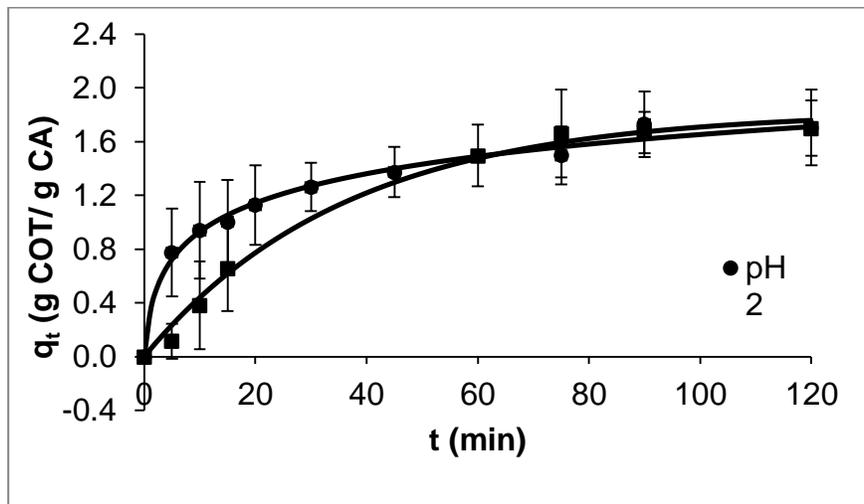


Fig. 5 Cinética de adsorción de COT

En la tabla 6 se muestran los valores de las constantes y coeficientes de correlación de los diferentes modelos de cinéticas de adsorción de color a valores de pH 2 y 4. En donde es posible observar que a un valor de pH de 2 el sistema se ajusta a un modelo de pseudo-segundo orden con un coeficiente de correlación de 0.9767, con una capacidad de adsorción al equilibrio de 666.667 U PtCo/g y una velocidad de adsorción de 0.0464 (g/ U PtCo min), mientras que aun valor de pH 4 se ajusta a un modelo de pseudo primer orden con un coeficiente de correlación de 0.961, una capacidad de adsorción al equilibrio de 529.561 U PtCo/g y una velocidad de adsorción de 0.038 min⁻¹. Por otro lado, el COT a un valor de pH de 2, el sistema se ajusta a un modelo de Elovich con un coeficiente de correlación de 0.989, con un valor de la constante adsorción (a) de 3.11 g/g y de la constante de desorción de (b) de 0.547 g/g, mientras que aun valor de pH 4 se ajusta a un modelo de pseudo primer orden con un coeficiente de correlación de 0.992, una capacidad de adsorción al equilibrio de 1.826 g/g y una velocidad de adsorción de 0.0288 min⁻¹. El ajuste de los sistemas al modelo de pseudo primer orden muestra una adsorción física, mientras que para el modelo de pseudo-segundo orden y Elovich una quimisorción.

Tabla 6 Comparación de los modelos cinéticos para la adsorción de color y COT

| Color | | | | | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| | pH 2 | | | pH 4 | | |
| Pseudo primer orden | q_e (U PtCo/g) | K (min⁻¹) | R² | q_e (U PtCo/g) | K (min⁻¹) | R² |
| | 674.789 | 0.0464 | 0.8803 | 529.561 | 0.038 | 0.961 |
| Pseudo segundo orden | q_e (U PtCo/g) | K (g/ U PtCo min) | R² | q_e (U PtCo/g) | K (g/ U PtCo min) | R² |
| | 666.667 | 5.23E-5 | 0.9767 | 676.383 | 5.3E-5 | 0.959 |
| Elovich | a (U PtCo/g) | b (U PtCo /g) | R² | a (U PtCo/g) | b (U PtCo /g) | R² |
| | 144.083 | 0.007 | 0.949 | 30.736 | 0.005 | 0.946 |
| COT | | | | | | |
| | pH 2 | | | pH 4 | | |
| Pseudo primer orden | q_e (g/g) | K (min⁻¹) | R² | q_e (g/g) | K (min⁻¹) | R² |
| | 1.561 | 0.077 | 0.908 | 1.826 | 0.028 | 0.992 |
| Pseudo segundo orden | q_e (g/g) | K (g/g min) | R² | q_e (g/g) | K (g/g min) | R² |
| | 1.759 | 0.060 | 0.962 | 2.493 | 0.009 | 0.984 |
| Elovich | a (g/g) | b (g/g) | R² | a (g/g) | b (g/g) | R² |
| | 0.547 | 3.110 | 0.989 | 0.062 | 1.255 | 0.975 |

8.1.2 Isotermas de adsorción

Las Fig. 6-8 muestran las isotermas de adsorción de color, COT y DQO respectivamente. En la Fig. 6 se observa que efectivamente el color es mejor adsorbido a un valor de pH 2.

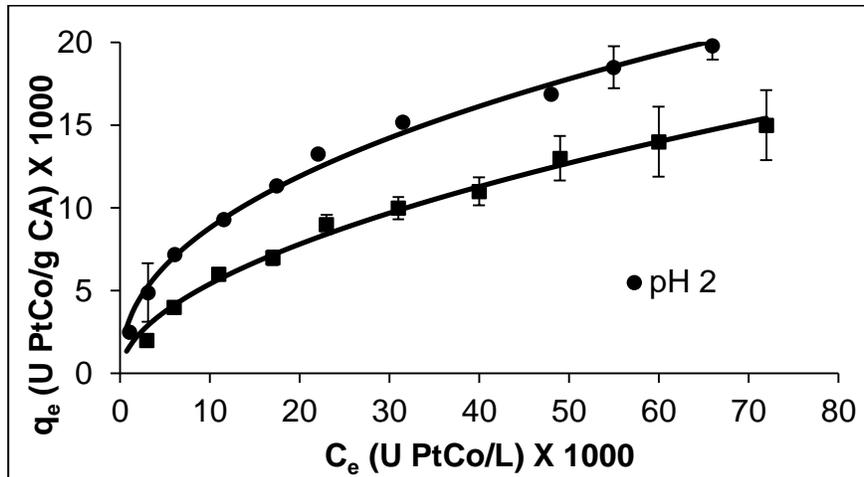


Fig. 6 Isotherma de adsorción de color

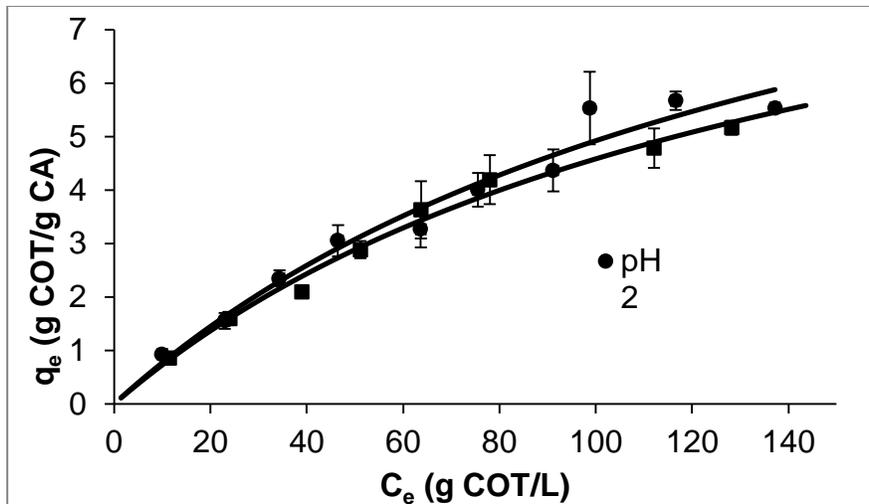


Fig. 7 Isotherma de adsorción de COT

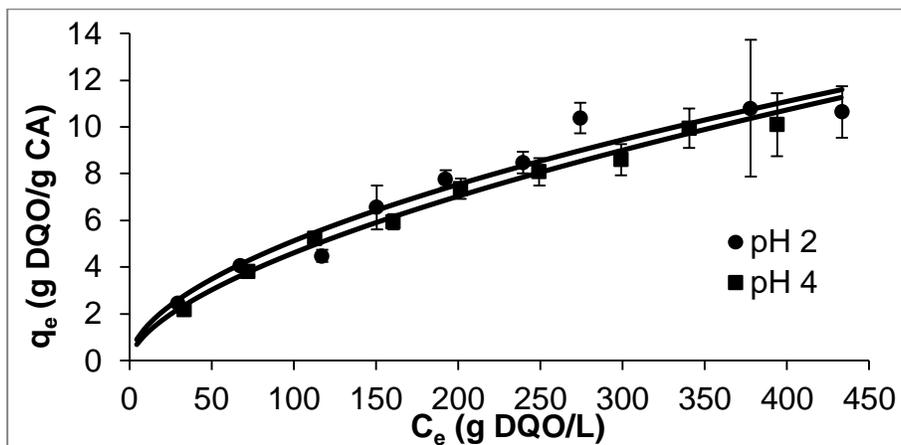


Fig. 8 Isotherma de adsorción de DQO

La tabla 7 muestra el valor de las constantes de las isothermas de Langmuir y Freundlich para color, COT y DQO. Es posible apreciar que para color, a un pH 2, el sistema se ajusta a un modelo de Freundlich, con una constante K de 3.205 U PtCo/g, n de 2.283 y un coeficiente de correlación de 0.994, mientras que a valores de pH 4 se ajusta un modelo de Langmuir con una capacidad máxima de adsorción de 214.32 U PtCo/g, una constante b de 0.003 L/g y un coeficiente de correlación de 0.998. El COT a un pH de 2 y 4 el sistema se ajusta a un modelo de Langmuir con una capacidad máxima de adsorción a pH 2 de 12.309 g/g, una constante b de 0.007 L/g y un coeficiente de correlación de 0.973, mientras que a pH 4 tiene una capacidad máxima de adsorción de 11.153 g/g, una constante b de 0.007 L/g y un coeficiente de correlación de 0.992. La DQO a un pH de 2 el sistema se ajusta a un modelo de Langmuir con una capacidad máxima de adsorción de 17.725 g/g, una constante b de 0.004 L/g y un coeficiente de correlación de 0.969; mientras que a pH 4 se ajustó a un modelo de Freundlich con una constante K de 0.279 U PtCo/g, n de 1.642 y un coeficiente de correlación de 0.992.

Tabla 7 Comparación de isothermas de adsorción de color a valores de pH 2 y 4

| Color | | | | | | |
|------------|---------------------------------------|--------------------|----------------------|---------------------------------------|--------------------|----------------------|
| | pH 2 | | | pH 4 | | |
| Freundlich | K (U PtCo/g) | 1/n | R² | K (U PtCo/g) | 1/n | R² |
| | 3.205 | 0.438 | 0.994 | 4.220 | 0.547 | 0.993 |
| Langmuir | q_{máx} (U PtCo/g) | b (L/g) | R² | q_{máx} (U PtCo/g) | b (L/g) | R² |
| | 23.562 | 0.061 | 0.986 | 214.322 | 0.003 | 0.998 |
| COT | | | | | | |
| | pH 2 | | | pH 4 | | |
| Freundlich | K (g/g) | 1/n | R² | K (g/g) | 1/n | R² |
| | 0.204 | 0.689 | 0.969 | 0.200 | 0.675 | 0.985 |
| Langmuir | q_{máx} (g/g) | b (L/g) | R² | q_{máx} (g/g) | b (L/g) | R² |
| | 12.309 | 0.007 | 0.973 | 11.153 | 0.007 | 0.992 |
| DQO | | | | | | |
| | pH 2 | | | pH 4 | | |
| Freundlich | K (g/g) | 1/n | R² | K (g/g) | 1/n | R² |
| | 0.039 | 0.557 | 0.961 | 0.279 | 0.609 | 0.992 |
| Langmuir | q_{máx} (g/g) | b (L/g) | R² | q_{máx} (g/g) | b (L/g) | R² |
| | 17.725 | 0.004 | 0.969 | 19.183 | 0.003 | 0.986 |

Realizando una comparación entre los procesos con y sin destilar el amonio es posible observar que a un pH de 2, el tratamiento sin destilar el amoniaco mostró una remoción del 16.41% y 91.24% para COT y color a un pH de 2; mientras que para el residuo destilado, hubo una remoción del 17.60% y 84.08% para COT y color a un pH de 2. A un valor de pH 4 hubo una remoción del 17.04% para COT y un 88.04% para color en el tratamiento sin destilar el amoniaco, mientras que para el residuo destilado hubo una remoción del 18.60% y 82.16% para COT y color. Es posible observar que los porcentajes de remoción para los tratamientos con el amoniaco destilado y sin destilar, son muy parecidos, siendo el más eficiente en remoción de color el tratamiento sin destilar a un pH de 2. Sin embargo lo importante es que al remover una parte del amonio presente en el residuo se minimizan los daños al ambiente que pudiera ocasionar su descarga.

Por otro lado, capacidades máximas de adsorción obtenidas de COT y color para el residuo no destilado de 12.38 U PtCo/g CA y 1.15 g COT/g CA; y para el residuo destilado de 22.56 U PtCo/g CA y 12.301 g COT/g CA, ambos a un pH de 2. Mientras que a un pH de 4 las capacidades de adsorción para el residuo no destilado son de 30.652 U PtCo/g CA y 5.503 g COT/g CA; y para el residuo destilado de 214.322 U PtCo/g CA y 11.153 g COT/g CA.

8.2 Columnas de adsorción

Los estudios de adsorción en batch proveyeron información sobre equilibrio y cinéticas de adsorción. Sin embargo, la operación en batch no es económica en la práctica y los datos de columna en lecho fijo son esenciales para el diseño de contactores industriales.

Los experimentos en columna se realizaron con un flujo de entrada constante de $1.56 \text{ E-4 m}^3/\text{m}^2\text{h}$ a pH 2, a temperatura ambiente y con tres diferentes alturas de lecho (2.5, 4.5, 6.5 cm) en columnas de vidrio con un diámetro interno de 1.5 cm. El efecto de la altura del lecho para la adsorción de color y COT se muestran en las figuras 9 y 10, mientras que los parámetros obtenidos mediante el modelo de Thomas se muestran en la tabla 8. En la sección de antecedentes, las Ecs. 15 y 16 muestran las ecuaciones de los modelos de Thomas y Bohar-Adams, que fueron utilizados para efectuar la modelación de los resultados

obtenidos. Los resultados muestran que el tiempo de ruptura y el de saturación se aumentan al incrementar la altura del lecho, esto debido a que hay más sitios disponibles.

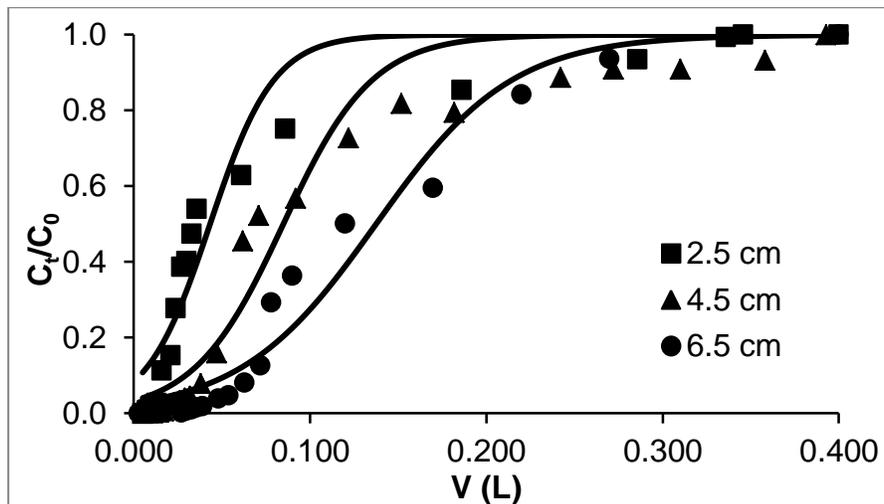


Fig. 9 Curvas de ruptura de color por CA en columnas con diferentes alturas de lecho y ajustadas al modelo Thomas.

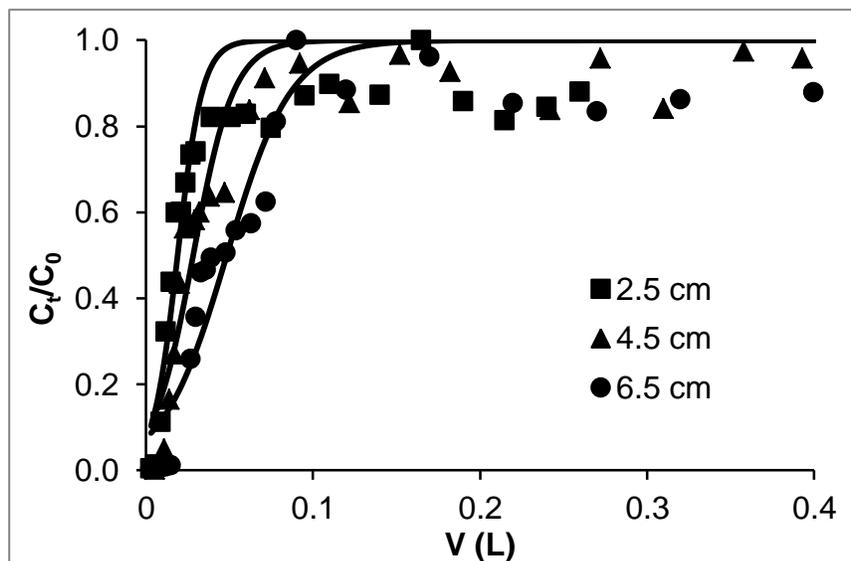


Fig. 10 Curvas de ruptura de COT por CA en columnas con diferentes alturas de lecho y ajustadas al modelo de Thomas

De acuerdo con la altura del lecho de 4.5 y 6.5 cm, se observa que la constante cinética K_{Th} de Thomas para color y COT disminuye al incrementar el tiempo de contacto; mientras que con la capacidad de adsorción q_0 sucede lo contrario; con un R^2 para color >0.94 y para COT >0.80 . Hasan y colaboradores (2010) reportaron que cuando la altura del lecho aumenta, la

dispersión axial de la transferencia de masa disminuye y por lo tanto la difusión del adsorbato dentro del adsorbente aumenta.

Tabla 8 Parámetros obtenidos de las curvas de ruptura y ajustadas a un modelo de Thomas de Color y COT a diferentes alturas de lecho

| | Color | | | | COT | | |
|--------|--------|-------------------------|------------------|-------|--------------------|-------------|-------|
| | Z (cm) | K_{Th} (L/U PtCo min) | q_0 (U PtCo/g) | R^2 | K_{Th} (L/g min) | q_0 (g/g) | R^2 |
| Thomas | 2.5 | 0.0044 | 1506.03 | 0.95 | 17.873 | 0.373 | 0.819 |
| | 4.5 | 0.0047 | 932.974 | 0.95 | 11.569 | 0.2625 | 0.896 |
| | 6.5 | 0.0031 | 1000.16 | 0.97 | 5.957 | 0.365 | 0.894 |

En la tabla 9 se muestran los valores de K_{BA} , N_0 y R^2 . Para el cálculo de las constantes del modelo de Bohart-Adams se fijó una concentración, es decir a una C_b (concentración al agotamiento) para color y COT de 50 U PtCo y 11g/L. Obteniendo así el t_b (tiempo al agotamiento) para cada lecho. Así para una altura de lecho (Z) de 2.5, 4.5 y 6.5 se obtuvieron valores de t_b de 1.62, 4.23 y 10.38 min para color respectivamente; y para COT t_b de 6.55, 12.31 y 15 min. Posteriormente se graficó t_b vs Z (Anexo IX), N_0 fue obtenida de la pendiente de la gráfica y K_{BA} de la intersección.

Tabla 9 Parámetros del modelo de Bohart-Adams a una C_b de color y COT de 50 U PtCo y 11g/L respectivamente a diferentes alturas de lecho.

| | C_b (U PtCo) | K_{BA} (L/U PtCo min) | N_0 (U PtCo/L) | R^2 |
|--------------|----------------|-------------------------|------------------|--------|
| Bohart-Adams | 50 | 1.17E-4 | 14893.72 | 0.9484 |
| | C_b (COT/L) | K_{BA} (L/g min) | N_0 (g/L) | R^2 |
| | 11 g | -0.0134 | 12.884 | 0.9579 |

9. DISCUSIÓN GENERAL

Cada vez es más importante que los procesos industriales sean sustentables con la finalidad de disminuir el deterioro ambiental y siendo la industria química la que ha ocasionado un mayor impacto negativo.

En este trabajo se realizó el tratamiento de un residuo acuoso proveniente de una industria química que produce láminas de acrílico a partir de metacrilato de metilo. En un inicio se propuso realizar únicamente el tratamiento de adsorción, sin embargo no resultó ser eficiente; por tal motivo se propuso un tratamiento de oxidación-adsorción, ya que fusionando los dos tratamientos resultaron ser más efectivos en la remoción de la materia orgánica. Sin embargo, se realizó un diagrama de distribución de especies para conocer el comportamiento que tienen los iones inorgánicos en el sistema, y se observó que el ion amonio puede ser oxidado a iones nitrito y nitrato durante el proceso de Fenton al aumentar el pH de la muestra, lo que es necesario para recuperar el Fe^{3+} formado en el proceso de Fenton, mostrando una desventaja del tratamiento propuesto, ya que al desechar este residuo a cuerpos de agua o el suelo los iones nitrito y nitrato podrían migrar a los mantos acuíferos provocando un aumento en la mineralización del agua (Alowitz and Scherer, 2002).

De acuerdo a lo anterior se adicionó un paso más en el tratamiento, el cual consistió en la eliminación del amonio por medio de una destilación simple del amoniaco; con dicho proceso se logró disminuir el 52% del amonio (32.14 g/L NH_4^+) en forma de amoniaco, esta acción decrece el impacto que pudiera tener el residuo si fuese descargado.

En el proceso de oxidación con Fenton, se observó que al aumentar la dosis de peróxido de hidrógeno hay una mayor oxidación de la materia orgánica, sin embargo se eligió el tratamiento con una fracción molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) de 0.0183/5.7 con una eficiencia de remoción de color, DQO y COT de 66.67%, 51.63 y 53.53% respectivamente (Anexo I), ya que el objetivo del proceso Fenton es realizar una oxidación parcial de la materia orgánica, además de minimizar la cantidad de residuos utilizados y evitar la generación de grandes cantidades de lodos.

El residuo sin destilar parte del amoniaco mostró a un pH de 2 una remoción del 16.41% y 91.24% para COT y color; a un pH de 4 hubo una remoción del 17.04% para COT y un 88.04% para color. Las capacidades máximas de adsorción obtenidas a un pH de 2 para

COT y color fueron de 12.38 U PtCo/g CA y 1.15 g COT/g CA y a un pH de 4 de 30.652 U PtCo/g CA y 5.503 g COT/g CA

Por otro lado, en el residuo con parte del amoniaco destilado hubo una remoción del 17.60% y 84.08% para COT y color a un pH de 2; mientras que a un pH de 4 hubo una remoción del 18.60% y 82.16% para COT y color, respectivamente. Las capacidad de adsorción obtenidas a un pH 2 fueron destilado de 22.56 U PtCo/g CA y 12.301 g COT/g CA, en tanto que a un 214.322 U PtCo/g CA y 11.153 g COT/g CA.

Los porcentajes de remoción para los tratamientos con el amoniaco destilado y sin destilar, son muy parecidos, sin embargo lo importante es que al remover una parte del amonio presente en el residuo se minimizan los daños al ambiente que pudiera ocasionar su descarga.

Finalmente se evaluó el comportamiento del sistema en continuo en columnas de adsorción variando las alturas de lecho de carbón activado; obteniéndose que para las aturas de 4.5 y 6.5 cm la constante cinética K_{Th} de Thomas para color y COT disminuye al incrementar la dosis del adsorbente; mientras que con la capacidad de adsorción q_0 sucede lo contrario; con un R^2 para color >0.94 y para COT >0.80 . Los mejores resultados se obtuvieron con el lecho más alto (6.5 cm), esto debido a que a mayor altura de lecho hay una mayor zona de transferencia de masa y por lo tanto más sitios activos disponibles para efectuar la adsorción.

10. CONCLUSIONES

El residuo acuoso en estudio está constituido de una mezcla compleja de materia orgánica e inorgánica que limita su tratamiento por medio de procesos convencionales como la coagulación-floculación y los tratamientos biológicos.

De acuerdo con la caracterización de la muestra por espectroscopia infrarroja, es evidente la presencia de grupos funcionales que provienen de las materia primas utilizadas en la fabricación de láminas MMA así como de los intermediarios en la síntesis del producto en cuestión, como por ejemplo, la cianohidrina de acetona, la metacrilamida, iones amonio y sulfato.

El proceso de oxidación Fenton resultó ser eficiente en la oxidación de la materia orgánica del residuo en estudio, sin embargo para eliminarla completamente se requieren grandes dosis de Fe^{2+} y H_2O_2 , además de que la generación de lodos usando estas dosis resulta ser otra desventaja. Es así que se empleó un tratamiento con una relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 0.0183/5.7 el tratamiento empleado para efectuar la proceso eficiente al aumentar la dosis de H_2O_2 , el objetivo del proceso de Fenton en este trabajo fue sólo para efectuar la oxidación parcial de la materia orgánica presente en el residuo acuoso.

Las cinéticas de adsorción del residuo sin destilar mostraron un tiempo de equilibrio para COT y color de 60 min. Se obtuvo una remoción del 16.41% y 91.24% para COT y color a un pH de 2. Las capacidades máximas de adsorción de COT y color a pH 2 fueron de 12.38 U PtCo/g CA y 1.15 g COT/g CA a un pH de 2.

Las cinéticas de adsorción residuo con parte del amoniaco destilado mostraron un tiempo de equilibrio para COT y color de 80 min; con una remoción del 17.60% y 84.08% para COT y color; a un pH de 2; a este mismo valor de pH, se obtuvieron capacidades máximas de adsorción de 22.56 U PtCo/g CA y 12.301 g COT/g CA.

El modelo de Thomas aplicado al sistema en continuo mostró que a las alturas de lecho de 4.5 y 6.5 cm, la constante cinética K_{Th} de Thomas para color y COT disminuye al incrementar la dosis del adsorbente; mientras que con la capacidad de adsorción q_0 sucede lo contrario; con un R^2 para color >0.94 y para COT >0.80 . Los mejores resultados se obtuvieron con la altura de lecho mayor; aunque muy probablemente, al utilizar alturas de lecho más grandes, ea posible obtener una mayor capacidad de adsorción en la columna y alcanzar un equilibrio.

11. RECOMENDACIONES

El residuo acuoso en estudio, no debe ser descargado a cuerpos de agua o suelos sin recibir un tratamiento óptimo que asegure que no causará daños severos e irreversibles a la región involucrada.

De acuerdo con la bibliografía, uno de los tratamientos aplicables para dicho residuo de acuerdo al valor de la DQO sería la incineración (Tabla 1), un proceso costoso y que ocasiona la generación de CO₂, NO_x, SO₂, HCl (Comminellis et al., 2010).

Por otro lado, es importante implementar un método más eficiente en la remoción de amonio, ya que con el sistema propuesto sólo se extrae un 52% así como evaluar su pureza, de modo que pueda ser reutilizado en el proceso de producción de las láminas de acrílico, ser usado en la producción de limpiadores de vidrios o bien en la producción de sulfato de amonio.

En el presente trabajo no se estudió la desorción de la materia orgánica adsorbida en el carbón activado. Es un punto importante que debe de considerarse, así como los ciclos de adsorción-desorción del mismo, ya que el re-uso del material adsorbente disminuye los costos de operación.

El análisis por espectroscopia infrarroja, mostró que la cianohidrina de acetona no es oxidada por el proceso de Fenton ni tampoco es adsorbida por el carbón activado, siendo este compuesto muy soluble en agua y nocivo para la salud, es importante considerar la modificación del carbón activado o evaluar otros adsorbentes, de modo que la cianohidrina de acetona sea removida antes de que sea descargada al ambiente.

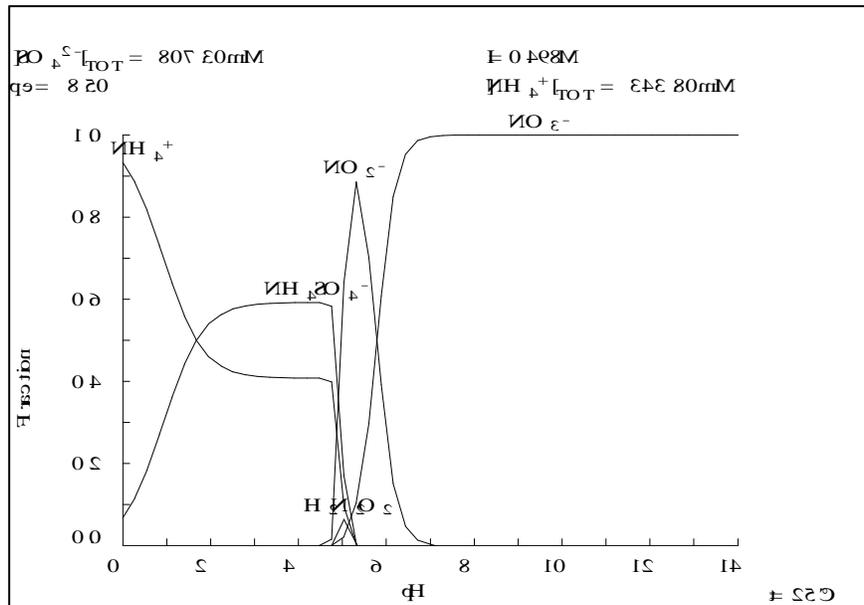
12. ANEXOS

ANEXO I Porcentajes de remoción de COT, color y DQO en el proceso de Fenton a valores de pH 2 y 5.3

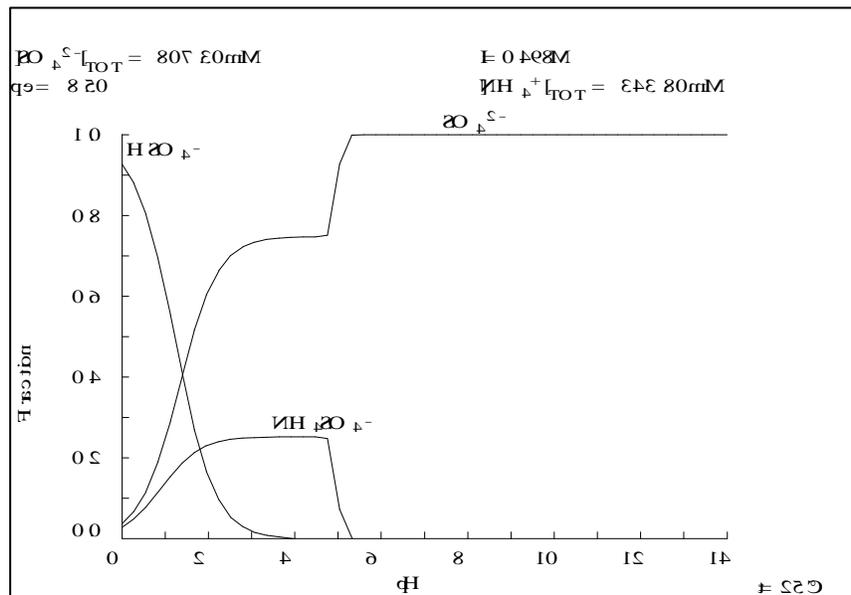
| Tratamiento | Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ (M) | pH 2 | | | pH 5.3 | | |
|-------------|---|----------------|------------------|----------------|----------------|------------------|----------------|
| | | % Remoción COT | % Remoción Color | % Remoción DQO | % Remoción COT | % Remoción Color | % Remoción DQO |
| T 1 | 0.018:1.2 | 53.77 | 37.59 | 45.30 | 27.23 | 47.78 | 29.25 |
| T 2 | 0.0183:3.4 | 49.02 | 57.80 | 48.94 | 36.39 | 60.07 | 32.50 |
| T 3 | 0.0183:5.7 | 53.53 | 66.67 | 51.63 | 41.44 | 67.58 | 42.83 |
| T 4 | 0.0183:8.0 | 58.53 | 74.47 | 53.78 | 44.61 | 73.38 | 49.52 |
| T 5 | 0.0183:11.5 | 66.88 | 77.30 | 59.46 | 55.03 | 80.89 | 55.64 |
| T 6 | 0.0191:13.8 | 64.72 | 83.55 | 66.53 | 61.05 | 86.89 | 60.23 |
| T 7 | 0.0191:17.2 | 71.97 | 87.23 | 73.59 | 64.53 | 90.72 | 57.63 |
| T 8 | 0.0198:19.5 | 71.37 | 88.37 | 72.98 | 64.56 | 92.08 | 63.90 |
| T 9 | 0.0198:22.9 | 73.30 | 94.61 | 72.36 | 68.44 | 94.81 | 66.65 |

ANEXO II Diagramas de distribución de especies del ion amonio y al ion amonio

Ion amonio



Ion Sulfato



ANEXO III Valores obtenidos de cinéticas de adsorción en el tratamiento sin destilar amoniaco

| t (min) | pH 2 | | | | pH 4 | | | |
|------------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| | COT | | Color | | COT | | Color | |
| | q _t (g COT/g CA) | Desv Std | q _t (UPTCO/g CA) | Desv Std | q _t (g COT/g CA) | Desv Std | q _t (UPTCO/g CA) | Desv Std |
| 0 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 5 | 0.761 | 0.323 | 10.156 | 0.840 | 1.046 | 0.259 | 8.461 | 0.232 |
| 10 | 1.002 | 0.254 | 11.602 | 0.232 | 1.207 | 0.132 | 9.500 | 0.265 |
| 15 | 1.365 | 0.023 | 12.883 | 1.072 | 1.219 | 0.296 | 10.125 | 0.177 |
| 20 | 1.433 | 0.100 | 13.281 | 0.663 | 1.314 | 0.389 | 10.844 | 0.133 |
| 30 | 1.580 | 0.051 | 13.688 | 0.619 | 1.305 | 0.432 | 11.406 | 0.044 |
| 45 | 1.611 | 0.081 | 14.406 | 0.398 | 1.428 | 0.395 | 11.969 | 0.486 |
| 60 | 1.663 | 0.334 | 14.703 | 0.066 | 1.433 | 0.157 | 12.375 | 0.177 |
| 75 | 1.642 | 0.037 | 15.063 | 0.088 | 1.441 | 0.056 | 12.813 | 0.619 |
| 90 | 1.648 | 0.188 | 15.250 | 0.000 | 1.347 | 0.000 | 12.594 | 0.133 |
| 120 | 1.677 | 0.283 | 15.375 | 0.177 | 1.407 | 0.018 | 12.875 | 0.088 |

ANEXO IV Valores obtenidos de isotermas de adsorción en el tratamiento sin destilar amoniaco a pH 2

| Color | | | COT | | | DQO | | |
|------------------|---------------------|----------|-----------------|--------------------|----------|-----------------|--------------------|----------|
| C_e (U PtCo/L) | q_e (U PtCo/g CA) | Desv Std | C_e (g COT/L) | q_e (g COT/g CA) | Desv Std | C_e (g DQO/L) | q_e (g DQO/g CA) | Desv Std |
| 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 0.200 | 1.480 | 0.148 | 7.959 | 0.377 | 0.228 | 19.400 | 1.350 | 0.324 |
| 0.750 | 2.930 | 0.407 | 18.526 | 0.493 | 0.330 | 46.250 | 1.950 | 0.530 |
| 2.000 | 4.300 | 0.707 | 38.597 | 0.831 | 0.225 | 75.000 | 2.360 | 0.553 |
| 3.500 | 5.650 | 0.240 | 50.059 | 0.858 | 0.242 | 103.500 | 2.800 | 0.417 |
| 6.000 | 6.900 | 0.495 | 73.453 | 0.864 | 0.252 | 161.250 | 3.600 | 0.438 |
| 8.750 | 8.130 | 0.513 | 84.327 | 0.950 | 0.170 | 240.000 | 5.590 | 0.430 |
| 11.429 | 9.360 | 0.667 | 95.915 | 0.964 | 0.238 | 272.500 | 5.630 | 0.364 |
| 24.000 | 11.100 | 0.099 | | | | | | |

ANEXO V Valores empleados para el cálculo de isothermas de adsorción en el tratamiento sin destilar amoniaco a pH 4

| Color | | | COT | | | DQO | | |
|------------------|---------------------|----------|-----------------|--------------------|----------|-----------------|---------------|----------|
| C_e (U PtCo/L) | q_e (U PtCo/g CA) | Desv Std | C_e (g COT/L) | q_e (g COT/g CA) | Desv Std | C_e (g DQO/L) | q_e (/g CA) | Desv Std |
| 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 1.400 | 1.710 | 0.523 | 7.764 | 0.840 | 0.539 | 22.000 | 2.210 | 0.175 |
| 3.750 | 3.330 | 0.902 | 16.888 | 1.540 | 0.539 | 51.250 | 3.700 | 0.580 |
| 6.000 | 4.950 | 0.424 | 26.669 | 2.170 | 0.575 | 80.000 | 5.240 | 0.511 |
| 8.000 | 6.600 | 0.849 | 37.358 | 2.720 | 0.536 | 108.000 | 6.850 | 0.424 |
| 11.000 | 8.150 | 0.566 | 48.743 | 3.190 | 0.575 | 163.750 | 10.100 | 0.665 |
| 13.750 | 9.730 | 0.725 | 63.639 | 3.320 | 0.246 | 232.500 | 12.050 | 0.544 |
| 18.750 | 11.080 | 0.689 | 79.443 | 3.350 | 0.318 | 271.250 | 12.590 | 0.422 |
| 22.500 | 12.550 | 0.530 | 104.216 | 4.100 | 0.608 | | | |
| 23.750 | 14.280 | 0.831 | | | | | | |

ANEXO VI Valores obtenidos de cinéticas de adsorción en el tratamiento con parte del amoniaco destilado

| t (min) | pH 2 | | | | pH 4 | | | |
|------------|------------------------|----------|-----------------------------|----------|------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| | COT | | Color | | COT | | Color | |
| | q _t (/g CA) | Desv Std | q _t (UPTCO/g CA) | Desv Std | q _t (/g CA) | Desv Std | q _t (UPTCO/g CA) | Desv Std |
| 0 | 0.000 | 0.000 | 0 | 0.0 | 0.000 | 0.000 | 0.0 | 0 |
| 5 | 0.775 | 0.033 | 140 | 0.0 | 0.114 | 0.296 | 30.0 | 14.157 |
| 10 | 0.940 | 0.036 | 180 | 0.0 | 0.381 | 0.961 | 160.2 | 169.891 |
| 15 | 1.003 | 0.884 | 210 | 32.6 | 0.655 | 1.216 | 260.3 | 84.945 |
| 20 | 1.129 | 0.603 | 260 | 56.6 | 1.477 | 5.929 | 1691.8 | 1996.222 |
| 30 | 1.262 | 0.181 | 310 | 66.3 | 1.561 | 0.202 | 400.4 | 141.576 |
| 45 | 1.374 | 0.187 | 370 | 70.7 | 0.774 | 0.330 | 440.5 | 113.260 |
| 60 | 1.296 | 0.741 | 470 | 14.1 | 1.497 | 0.231 | 430.5 | 99.103 |
| 75 | 1.498 | 1.095 | 520 | 28.3 | 1.661 | 0.325 | 620.7 | 339.782 |
| 90 | 1.730 | 0.245 | 530 | 14.1 | 1.669 | 0.155 | 480.5 | 84.945 |
| 120 | 1.706 | 0.281 | 530 | 14.1 | 1.701 | 0.205 | 570.6 | 99.103 |

ANEXO VII Valores obtenidos de isothermas de adsorción en el tratamiento con parte del amoniaco destilado a pH 2

| Color | | | COT | | | DQO | | |
|------------------|---------------------|----------|-----------------|--------------------|----------|-----------------|---------------|----------|
| C_e (U PtCo/L) | q_e (U PtCo/g CA) | Desv Std | C_e (g COT/L) | q_e (g COT/g CA) | Desv Std | C_e (g DQO/L) | q_e (/g CA) | Desv Std |
| 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 1.100 | 2.500 | 1.766 | 9.937 | 0.933 | 0.145 | 29.543 | 2.450 | 0.105 |
| 3.100 | 4.900 | 0.014 | 22.987 | 1.555 | 0.148 | 67.383 | 4.060 | 0.252 |
| 6.100 | 7.180 | 0.014 | 34.299 | 2.350 | 0.294 | 117.217 | 4.480 | 0.936 |
| 11.571 | 9.300 | 0.081 | 46.492 | 3.057 | 0.344 | 150.429 | 6.560 | 0.364 |
| 17.458 | 11.333 | 0.112 | 63.638 | 3.269 | 0.310 | 192.333 | 7.770 | 0.471 |
| 22.083 | 13.250 | 0.200 | 75.519 | 4.008 | 0.396 | 239.333 | 8.470 | 0.660 |
| 31.500 | 15.200 | 0.212 | 91.153 | 4.371 | 0.684 | 274.250 | 10.380 | 2.934 |
| 48.000 | 16.900 | 1.273 | 98.754 | 5.538 | 0.174 | 378.000 | 10.800 | 1.101 |
| 55.000 | 18.500 | 0.849 | 116.622 | 5.678 | 0.064 | 433.500 | 10.650 | 1.061 |
| 66.000 | 19.800 | 0.566 | 137.232 | 5.543 | 0.686 | | | |

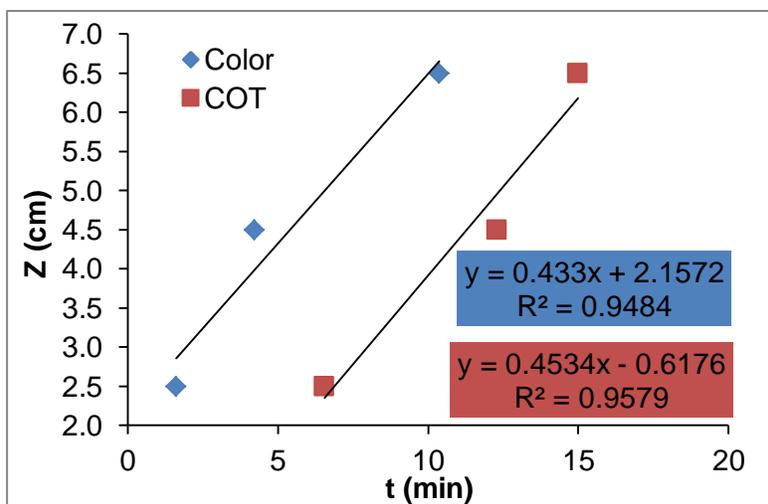
ANEXO VIII Valores obtenidos de isothermas de adsorción en el tratamiento con parte del amoniaco destilado a pH 4

| Color | | | COT | | | DQO | | |
|------------------|---------------------|----------|-----------------|--------------------|----------|-----------------|---------------|----------|
| C_e (U PtCo/L) | q_e (U PtCo/g CA) | Desv Std | C_e (g COT/L) | q_e (g COT/g CA) | Desv Std | C_e (g DQO/L) | q_e (/g CA) | Desv Std |
| 0 | 0 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 3.00 | 1.89 | 0.131 | 11.464 | 0.853 | 0.060 | 33.214 | 2.180 | 0.131 |
| 6.42 | 3.73 | 0.271 | 24.092 | 1.590 | 0.015 | 71.917 | 3.810 | 0.271 |
| 10.80 | 5.50 | 0.339 | 38.989 | 2.099 | 0.164 | 112.800 | 5.220 | 0.339 |
| 17.00 | 7.13 | 0.442 | 51.124 | 2.885 | 0.535 | 160.625 | 5.940 | 0.442 |
| 22.83 | 8.70 | 0.589 | 63.688 | 3.628 | 0.454 | 201.500 | 7.350 | 0.589 |
| 31.00 | 10.05 | 0.672 | 77.984 | 4.198 | 0.371 | 249.250 | 8.080 | 0.672 |
| 39.50 | 11.40 | 0.849 | 103.369 | 3.659 | 0.254 | 299.000 | 8.600 | 0.849 |
| 49.00 | 12.70 | 1.344 | 112.103 | 4.785 | 0.130 | 340.500 | 9.950 | 1.344 |
| 59.50 | 13.70 | 2.121 | 128.267 | 5.168 | 0.257 | 394.000 | 10.100 | 2.121 |
| 71.50 | 14.90 | 2.121 | 143.655 | 5.629 | 0.042 | | | |

ANEXO IX Valores obtenidos de las columnas de adsorción a tres diferentes alturas de lecho

| h=2.5 cm | | | | h=4.5 cm | | | | h=6.5 cm | | | |
|----------|------------------|--------|------------------|----------|------------------|--------|------------------|----------|--------|--------|------------------|
| Color | | COT | | Color | | COT | | Color | | COT | |
| V (mL) | C/C ₀ | V (mL) | C/C ₀ | V (mL) | C/C ₀ | V (mL) | C/C ₀ | V (mL) | V (mL) | V (mL) | C/C ₀ |
| 0.005 | 0.001 | 0.003 | 0.005 | 0.005 | 0.001 | 0.005 | 0.003 | 0.003 | 0.000 | 0.003 | 0.003 |
| 0.010 | 0.002 | 0.006 | 0.013 | 0.008 | 0.002 | 0.008 | 0.013 | 0.006 | 0.000 | 0.006 | 0.004 |
| 0.013 | 0.026 | 0.009 | 0.111 | 0.011 | 0.002 | 0.011 | 0.050 | 0.009 | 0.000 | 0.009 | 0.005 |
| 0.016 | 0.112 | 0.012 | 0.323 | 0.014 | 0.003 | 0.014 | 0.165 | 0.012 | 0.000 | 0.012 | 0.009 |
| 0.021 | 0.153 | 0.015 | 0.438 | 0.017 | 0.007 | 0.017 | 0.271 | 0.015 | 0.000 | 0.015 | 0.012 |
| 0.024 | 0.277 | 0.018 | 0.599 | 0.020 | 0.023 | 0.020 | 0.435 | 0.027 | 0.002 | 0.027 | 0.259 |
| 0.027 | 0.387 | 0.021 | 0.600 | 0.023 | 0.028 | 0.023 | 0.563 | 0.030 | 0.006 | 0.030 | 0.356 |
| 0.030 | 0.402 | 0.024 | 0.669 | 0.026 | 0.034 | 0.026 | 0.569 | 0.033 | 0.010 | 0.033 | 0.459 |
| 0.033 | 0.475 | 0.027 | 0.733 | 0.029 | 0.040 | 0.029 | 0.583 | 0.036 | 0.016 | 0.036 | 0.466 |
| 0.036 | 0.540 | 0.030 | 0.740 | 0.032 | 0.046 | 0.032 | 0.601 | 0.039 | 0.019 | 0.039 | 0.494 |
| 0.061 | 0.628 | 0.039 | 0.821 | 0.038 | 0.080 | 0.038 | 0.638 | 0.048 | 0.039 | 0.048 | 0.505 |
| 0.086 | 0.752 | 0.051 | 0.820 | 0.047 | 0.159 | 0.047 | 0.646 | 0.054 | 0.048 | 0.054 | 0.557 |
| 0.186 | 0.854 | 0.060 | 0.828 | 0.062 | 0.455 | 0.062 | 0.838 | 0.063 | 0.081 | 0.063 | 0.573 |
| 0.286 | 0.934 | 0.075 | 0.795 | 0.071 | 0.523 | 0.071 | 0.913 | 0.072 | 0.126 | 0.072 | 0.624 |
| 0.336 | 0.993 | 0.095 | 0.871 | 0.092 | 0.568 | 0.092 | 0.947 | 0.078 | 0.292 | 0.078 | 0.811 |
| 0.346 | 1.000 | 0.110 | 0.898 | 0.122 | 0.727 | 0.122 | 0.855 | 0.090 | 0.363 | 0.090 | 1.000 |
| 0.400 | 1.000 | 0.140 | 0.873 | 0.152 | 0.818 | 0.152 | 0.967 | 0.120 | 0.500 | 0.120 | 0.885 |
| | | 0.165 | 1.000 | 0.182 | 0.796 | 0.182 | 0.928 | 0.170 | 0.595 | 0.170 | 0.961 |
| | | 0.190 | 0.858 | 0.242 | 0.886 | 0.242 | 0.839 | 0.220 | 0.841 | 0.220 | 0.853 |
| | | 0.215 | 0.813 | 0.272 | 0.909 | 0.272 | 0.959 | 0.270 | 0.937 | 0.270 | 0.834 |
| | | 0.240 | 0.845 | 0.310 | 0.909 | 0.310 | 0.841 | 0.320 | 1.040 | 0.320 | 0.862 |
| | | 0.260 | 0.880 | 0.358 | 0.932 | 0.358 | 0.975 | 0.400 | 1.000 | 0.400 | 0.878 |
| | | | | 0.393 | 1.000 | 0.393 | 0.958 | | | | |
| | | | | 0.403 | 1.000 | 0.403 | 1.000 | | | | |

ANEXO X Gráfico de los valores obtenidos a una C_b de color y COT de 50 U PtCo y 11 g/L a diferentes alturas de lecho para la obtención de constantes del modelo de Bohart-Adams.



13. PRODUCTOS





AMERICAN JOURNAL EXPERTS

EDUCATION CERTIFICATE

Congratulations! This certificate recognizes the completion of the educational workshop listed below, in which the attendee received helpful tips for navigating the path to publication.

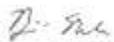
Workshop Title:
Tips for Publication Success (2.5 hours)

Name of Institution:
Universidad Autónoma del Estado de México

Name of Attendee:
Perla Tatiana Almazán Sánchez

Date Issued:
31 May, 2012




Benjamin Mindak, PhD
Education Program Manager


Mera Dahlquist, DVM, PhD
Education Coordinator - Latin America

For more information about AJE's educational workshop series, contact us at education@journalexerts.com



ANCA
ACADÉMICA NACIONAL DE CIENCIAS AMBIENTALES

UAİM
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA INDÍGENA DE MÉXICO

**La Academia Nacional de Ciencias Ambientales
y La Universidad Autónoma Indígena de México**
Institución Intercultural del Estado de Sinaloa

Otorga la presente

CONSTANCIA

A: **Perla Tatiana Almazán Sánchez**

Por la participación en el Curso-Taller Pre-Congreso: *“Tratamiento de Aguas Residuales”*, llevado a cabo previo al XI Congreso Internacional y XVII Congreso Nacional de Ciencias Ambientales: *“Cuidar el planeta es tarea de todos”*, el día 4 de junio, en las instalaciones del Hotel Playa Mazatlán, con una duración de 20 horas.

Mazatlán, Sinaloa, México; a 4 de junio de 2012.

**XI CONGRESO INTERNACIONAL Y
XVII CONGRESO NACIONAL DE
CIENCIAS AMBIENTALES**
“Cuidar el planeta es tarea de todos”


Dra. Edna Rosalba Méza Escalante
Instructora


M. en C. Jorge Saldivar Catrales
Instructor





Otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a:

Perla Tatiana Almazán Sánchez

Por su valiosa participación en el evento
Científico México - España
Actualización en la aplicación de “PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN”
fotoquímicos y electroquímicos
para llevar a cabo el tratamiento de agua
celebrado el miércoles 29 de mayo del presente año.

León, Guanajuato México a 29 de mayo del 2013.


Dr. Ricardo Jaime Guerra Sánchez
DIRECTOR GENERAL DE CIATEC, A. C.


Dr. Juan Manuel Pejalta Hernández
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR

PAO-009-14



14. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHARONI, C. & TOMPKINS, F. C. 1970. Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation. *In*: D.D. ELEY, H. P. A. P. B. W. (ed.) *Advances in Catalysis*. Academic Press.
- AHMAD, A. A. & HAMEED, B. H. 2009. Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1538-1543.
- AL-SHAYEB, S. M., AL-RAJHI, M. A. & SEAWARD, M. R. D. 1995. The date palm (*Phoenix dactylifera* L.) as a biomonitor of lead and other elements in arid environments. *Science of The Total Environment*, 168, 1-10.
- ALOWITZ, M. J. & SCHERER, M. M. 2002. Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, 36, 299-306.
- ANOTAI, J., LU, M.-C. & CHEWPREECHA, P. 2006. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes. *Water Research*, 40, 1841-1847.
- ANOTAI, J., SU, C.-C., TSAI, Y.-C. & LU, M.-C. 2010. Effect of hydrogen peroxide on aniline oxidation by electro-Fenton and fluidized-bed Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 888-893.
- BANDOSZ, T. J. & ANIA, C. O. 2006. Chapter 4 Surface chemistry of activated carbons and its characterization. *In*: TERESA, J. B. (ed.) *Interface Science and Technology*. Elsevier.
- BANSODE, R. R., LOSSO, J. N., MARSHALL, W. E., RAO, R. M. & PORTIER, R. J. 2004. Pecan shell-based granular activated carbon for treatment of chemical oxygen demand (COD) in municipal wastewater. *Bioresource Technology*, 94, 129-135.
- BIANCO, B., DE MICHELIS, I. & VEGLIÒ, F. 2011. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1733-1738.
- BOHART, G. S. & ADAMS, E. Q. 1920. SOME ASPECTS OF THE BEHAVIOR OF CHARCOAL WITH RESPECT TO CHLORINE.1. *Journal of the American Chemical Society*, 42, 523-544.
- BURG, P., FYDRYCH, P., BIMER, J., SALBUT, P. D. & JANKOWSKA, A. 2002. Comparison of three active carbons using LSER modeling: prediction of their selectivity towards pairs of volatile organic compounds (VOCs). *Carbon*, 40, 73-80.
- CHE, H. & LEE, W. 2011. Selective redox degradation of chlorinated aliphatic compounds by Fenton reaction in pyrite suspension. *Chemosphere*, 82, 1103-1108.
- CHEN, Q., WU, P., LI, Y., ZHU, N. & DANG, Z. 2009. Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 901-908.
- COMMINELLIS, C., CHENG, G. (2010). *Electrochemistry for the Environment*. New York, Springer.
- COONEY, D. (1999). *Adsorption design for wastewater treatment*: CRC Press LLC, Boca Raton FL
- DE D. CASQUERO-RUIZ, J., GUIL, J. M., DE D. LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. & RUIZ-PANIEGO, A. 1988. Study of the porous structure of active carbons by nitrogen adsorption and n-nonane preadsorption. *Carbon*, 26, 647-652.
- DEVI, R., SINGH, V. & KUMAR, A. 2008. COD and BOD reduction from coffee processing wastewater using Avacado peel carbon. *Bioresource Technology*, 99, 1853-1860.
- DĄBROWSKI, A., PODKOŚCIELNY, P., HUBICKI, Z. & BARCZAK, M. 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 58, 1049-1070.
- DOWAIDAR, A. M., EL-SHAHAWI, M. S., ASHOUR, I., 2007. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto activated carbon from non-aqueous media: the influence of the organic solvent polarity', *Separation Science and Technology*, 42: 16, 3609-3622.
- EL-NAAS, M. H., AL-ZUHAIR, S. & ALHAIJA, M. A. 2010. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 162, 997-1005.

- FENTON, H. J. H. 1894. LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65, 899-910.
- FLETCHER, A. J., YÜZAK, Y. & THOMAS, K. M. 2006. Adsorption and desorption kinetics for hydrophilic and hydrophobic vapors on activated carbon. *Carbon*, 44, 989-1004.
- FONTECHA-CÁMARA, M. A., LÓPEZ-RAMÓN, M. V., ÁLVAREZ-MERINO, M. A. & MORENO-CASTILLA, C. 2006. About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber. *Carbon*, 44, 2335-2338.
- FOO, K. Y. & HAMEED, B. H. 2009. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 54-60.
- FRANZ, M., ARAFAT, H. A. & PINTO, N. G. 2000. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon*, 38, 1807-1819.
- FREUNDLICH H.M.F. (1906). Über die adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57, 385–470.
- HAN, R., ZOU, L., ZHAO, X., XU, Y., XU, F., LI, Y. & WANG, Y. 2009. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*, 149, 123-131.
- HAYDAR, S., FERRO-GARCÍA, M. A., RIVERA-UTRILLA, J. & JOLY, J. P. 2003. Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations. *Carbon*, 41, 387-395.
- HERMOSILLA, D., CORTIJO, M. & HUANG, C. P. 2009. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of The Total Environment*, 407, 3473-3481.
- HO, Y. S. & MCKAY, G. 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry*, 38, 1047-1061.
- INCE, N. H. & TEZCANH, G. 1999. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: Preparation for reuse. *Water Science and Technology*, 40, 183-190.
- KARTHIKEYAN, S., TITUS, A., GNANAMANI, A., MANDAL, A. B. & SEKARAN, G. 2011. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination*, 281, 438-445.
- KAVITHA, V. & PALANIVELU, K. 2004. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55, 1235-1243.
- KHIM HOONG, C. 2010. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1006-1012.
- KIRAN, B. & KAUSHIK, A. 2008. Cyanobacterial biosorption of Cr(VI): Application of two parameter and Bohart Adams models for batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, 144, 391-399.
- KUMAR, A., KUMAR, S. & KUMAR, S. 2003. Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and kinetics. *Carbon*, 41, 3015-3025.
- KUMAR, P., PRASAD, B., MISHRA, I. M. & CHAND, S. 2008. Decolorization and COD reduction of dyeing wastewater from a cotton textile mill using thermolysis and coagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 635-645.
- LANGMUIR, I. 1916. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *Journal of the American Chemical Society*, 38, 2221-2295.
- LESMANA, S. O., FEBRIANA, N., SOETAREDJO, F. E., SUNARSO, J. & ISMADJI, S. 2009. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, 44, 19-41.
- LI, J., LUAN, Z., YU, L. & JI, Z. 2012. Pretreatment of acrylic fiber manufacturing wastewater by the Fenton process. *Desalination*, 284, 62-65.
- LI, L., QUINLIVAN, P. A. & KNAPPE, D. R. U. 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40, 2085-2100.

- MAI, C., MAJCHERCZYK, A., SCHORMANN, W. & HÜTTERMANN, A. 2002. Degradation of acrylic copolymers by Fenton's reagent. *Polymer Degradation and Stability*, 75, 107-112.
- Metcalf and Eddy (2003). *Wastewater engineering: Treatment and Reuse*, 4th N.Y., U.S.A., McGraw Hill Co. Inc.
- MORRISON, R. y BOYD, R. (1998); *Química Orgánica*; 5^a Ed.; México, Pearson.
- MOHAN, D., SINGH, K. P., SINHA, S. & GOSH, D. 2004. Removal of pyridine from aqueous solution using low cost activated carbons derived from agricultural waste materials. *Carbon*, 42, 2409-2421.
- NEVSKAIA, D. M., CASTILLEJOS-LOPEZ, E., GUERRERO-RUIZ, A. & MUÑOZ, V. 2004. Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol-aniline mixtures from water. *Carbon*, 42, 653-665.
- NMX-AA-008-SCFI-2000. Determinación del pH. Método de prueba.
- NMX-AA-030-SCFI-200. Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas
- NMX-AA-074-1981. Determinación del ion sulfato.
- OLLER, I., MALATO, S. & SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment*, 409, 4141-4166.
- PARANDE, A. K., SIVASHANMUGAM, A., BEULAH, H. & PALANISWAMY, N. 2009. Performance evaluation of low cost adsorbents in reduction of COD in sugar industrial effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 800-805.
- Ramalho, R. S., (2003) *Tratamiento de Aguas Residuales*, España, Reverté.
- RAMIREZ, J. H., DUARTE, F. M., MARTINS, F. G., COSTA, C. A. & MADEIRA, L. M. 2009. Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation. *Chemical Engineering Journal*, 148, 394-404.
- SAN SEBASTIÁN, M., AMP, X, NEZ, N., FERNÁNDEZ, J. F., GULS, SEGURA, X. F. & FERRER, A. S. 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 101, 315-322.
- SATYAWALI, Y. & BALAKRISHNAN, M. 2007. Removal of color from biomethanated distillery spentwash by treatment with activated carbons. *Bioresource Technology*, 98, 2629-2635.
- SCHREIBER, B., BRINKMANN, T., SCHMALZ, V. & WORCH, E. 2005. Adsorption of dissolved organic matter onto activated carbon—the influence of temperature, absorption wavelength, and molecular size. *Water Research*, 39, 3449-3456.
- SHANG, N.-C., CHEN, Y.-H., MA, H.-W., LEE, C.-W., CHANG, C.-H., YU, Y.-H. & LEE, C.-H. 2007. Oxidation of methyl methacrylate from semiconductor wastewater by O₃ and O₃/UV processes. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 307-312.
- SHUKLA, N. B., DARABOINA, N. & MADRAS, G. 2009. Oxidative and photooxidative degradation of poly(acrylic acid). *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1238-1244.
- The Merck Index and Encyclopedia of Chemical, Drugs and Biologicals (2001), 13th ed., USA.
- TREYBAL, R. E., *Operaciones de transferencia de Masa* (1988), 2^a ed. McGraw-Hill.
- TUNÇ, S., GÜRKAN, T. & DUMAN, O. 2012. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 431-442.
- U.S. Environmental Protection Agency, Toxicological review of methyl methacrylate (CAS No. 80-62-6). In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS), Washington, DC, 1998
- WALLING, C. 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8, 125-131.
- WEISSERMEL, K., ARPE, H.-J., *Industrial Organic Chemistry*, Fourth ed., Wiley-VCH, Germany, 2003.

“Tratamiento de un residuo acuoso proveniente de una industria química productora de láminas de acrílico mediante adsorción en columna”

WU, F.-C., TSENG, R.-L. & JUANG, R.-S. 2009. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150, 366-373.

WU, H., LIN, Y., WU, J., ZENG, L., ZENG, D. & DU, J. 2008. Surface Adsorption of Iron Oxide Minerals for Phenol and Dissolved Organic Matter. *Earth Science Frontiers*, 15, 133-141.