



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**
**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA**
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA



Uso de Carbón Activado Granular (CAG) para el tratamiento de los efluentes de la Granja Integral de Policultivo de Tezontepec de Aldama, Hgo.

TRABAJO DE TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LIC. EN QUÍMICA EN ALIMENTOS

PRESENTA:

ROBERTO ARAGÓN MONTER

DIRECTORES DE TESIS:

DRA. GABRIELA A. VÁZQUEZ RODRÍGUEZ

M. Q. JUAN RAMÍREZ GODÍNEZ



MINERAL DE LA REFORMA, HGO., ABRIL DE 2014



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
Licenciatura de Química en Alimentos

**M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE CONTROL ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:**

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante de la Licenciatura en Química en Alimentos **Aragón Monter Roberto**, quien presenta el trabajo de investigación **“Uso de carbón activado granular (CAG) para el tratamiento de los efluentes de la Granja Integral de Policultivo de Tezontepec de Aldama, Hgo.”**, después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales, estos han decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

Presidente	Dra. Claudia Coronel Olivares	
Primer vocal	Dra. Gabriela A. Vázquez Rodríguez	
Segundo vocal	Dra. Elizabeth Contreras López	
Tercer vocal	Dra. Araceli Castañeda Ovando	
Secretario	Dra. Rosa Icela Beltrán Hernández	
Primer suplente	Dr. Carlos Lucho Constantino	
Segundo suplente	M. en C. Juan Ramírez Godínez	

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
“Amor, Orden y Progreso”
Pachuca Hidalgo, 02 de abril de 2014.

Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa
Coordinador Adjunto de la Licenciatura
en Química en Alimentos



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería,
Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, Ciudad del Conocimiento,
Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 ext. 2518
cgomez@uaeh.edu.mx



Dedicatorías

Dedico esta tesis a Dios quien me inspiró, me guio por el buen camino, me dio fuerzas para poder seguir adelante, especialmente por ayudarme espiritualmente a lograr esta meta tan importante de mi formación profesional y permitir compartirla con las personas que aprecio demasiado.

Con mucho cariño principalmente a mis padres que me dieron la vida de los cuales estoy muy orgulloso. Me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi carácter, mi empeño, mi perseverancia, mi coraje para conseguir mis objetivos. A mi papá, quien siempre me apoyo y aconsejó, el cual me brindó todos los recursos necesarios, que a pesar de las dificultades que siempre teníamos, nunca me faltó nada para poder formarme profesionalmente y poder cumplir una meta que a ambos nos llena de felicidad. A mi madre, por demostrarme su cariño, paciencia y apoyo incondicionalmente, la cual siempre me dejó claro lo importante que superarse personalmente y profesionalmente. A mi hermana a la cual admiro demasiado y mis hermanos que nunca dejaron de apoyar para cumplir mis metas y convertirse en mis confidentes.

“La tragedia en la vida no consiste en no alcanzar tus metas. La tragedia en la vida es no tener metas que alcanzar”.- Benjamín E. Mays

Agradecimientos

A dios por darme la bendición de tener una familia hermosa y conocer a gente maravillosa.

A mis padres por la paciencia que tuvieron hacia mí para poder concluir mi tesis.

A mis hermanos (Yola, Pepe, Abigay y Oscar) y sobrinos por enseñarme a ser una mejor persona, cada quien a su manera, los quiero mucho.

A mis Abuelas y abuelos, ellos estarán dándome su bendición desde arriba y ellas que nunca dejan de demostrarme su cariño y amor.

A Itzayan con quien he compartido estos últimos años de mi vida, por su apoyo, cariño, amor que me ha demostrado en todo momento y ha aconsejado para poder salir adelante en diferentes aspectos (gracias amor).

A mis asesores de tesis la Dra. Gabriela y Juan, por todo el apoyo, consejos y dedicación que mostraron en la elaboración de esta tesis, al darme la oportunidad de realizar una de mis metas profesionalmente y creer en mí.

A mi jurado Dra. Claudia, Dra. Icela, Dr. Carlos por tomarse el tiempo en revisar el trabajo que presento. A Joyce por ayudarme en todo momento en el laboratorio.

A mis catedráticos de la universidad Dra. Liz, Dra. Chelita, Dr. Memo, Dr. Añorve por ayudarme en mi formación catedrática, quienes siempre me aconsejaron brindándome su amistad.

A mis amigos y hermanos Chucho, Juan, Brian, Isauro, Ingrid y Nely que siempre me apoyaron, nunca dejaron de creer que podría cumplir mi meta, con quienes compartí momentos agradables y fracasos, los aprecio mucho y siempre contara con mi amistad.

Índice

	Pág.
Índice de tablas	iv
Índice de figuras	v
Nomenclatura	vi
Resumen	vii
1. Introducción	1
2. Marco teórico	3
2.1 Generalidades acerca de la adsorción	3
2.2 Generalidades acerca del carbón activado	4
2.3 Isotermas de adsorción y modelado	5
2.3.1 Equilibrio de adsorción	5
2.3.2 Cinética de adsorción de pseudo-segundo orden	6
2.4 Tratamiento del agua por adsorción con carbón activado	7
2.5 Contaminación del agua producida por la industria acuícola	8
2.5.1 Contaminantes convencionales	11
2.5.2 Otros contaminantes: pesticidas, metales pesados y contaminantes emergentes	11
2.5.3 Efectos de la contaminación producida por la industria acuícola en el medio acuático	13
2.6 Tratamiento biológico de efluentes de la industria acuícola	15
2.6.1 Biofiltración con carbón activado granular	15
2.7 Tratamiento de efluentes de la industria acuícola en columnas de adsorción	16
3. Planteamiento del problema y justificación	17
3.1 Planteamiento del problema	17
3.2 Justificación	17
4. Objetivos	18
4.1 General	18
4.2 Específicos	18
5. Materiales y métodos	19
5.1 Caracterización fisicoquímica del CAG	19
5.1.1 Análisis elemental	19

5.1.2	Análisis del área superficial BET	19
5.1.3	Espectrofotometría FT-IR	19
5.2	Pruebas de adsorción por lote	20
5.2.1	Pruebas estáticas	20
5.2.2	Pruebas dinámicas	21
5.3	Pruebas de adsorción en columna	21
5.3.1	Muestreo de efluentes acuícolas	21
5.3.2	Metodología de análisis de las pruebas de adsorción en columna	22
5.3.2.1	Modelado de la remoción de contaminantes en la columna de adsorción	22
5.3.2.2	Cálculo de la capacidad de eliminación decimal (CED)	23
5.4	Métodos analíticos	23
5.4.1	pH	23
5.4.2	Demanda química de oxígeno	23
5.4.3	UV ₂₅₄	23
5.4.4	Nitrógeno total	24
5.4.5	Nitrógeno amoniacal	25
5.4.6	Fósforo total	25
5.4.7	Coliformes totales	25
6.	Resultados y discusión	26
6.1	Caracterización fisicoquímica del CAG	26
6.1.1	Análisis elemental	27
6.1.2	Área superficial BET	27
6.1.3	Espectrofotometría FT-IR	29
6.2	Pruebas de adsorción por lote	30
6.2.1	Pruebas estáticas	30
6.2.2	Pruebas dinámicas	32
6.3	Pruebas de adsorción en columna	35
6.3.1	Caracterización del efluente acuícola	35
6.3.2	Adsorción de contaminantes en las pruebas en columna	39
7.	Conclusiones y perspectivas	42
8.	Referencias	43
Anexo 1		a

Índice de tablas

	Pág.
Tabla 2.1 Aplicaciones del CAG a la remoción de contaminantes de aguas residuales	9
Tabla 6.1 Características fisicoquímicas analizadas en el CAG	26
Tabla 6.2 Análisis elemental de CAG de diferentes fuentes	27
Tabla 6.3 Áreas superficiales BET y volúmenes de poro de CAG de diferentes fuentes	28
Tabla 6.4 Principales características del espectro FT-IR del CAG	29
Tabla 6.5 Comparación de los valores de q_{\max} obtenidos por adsorción de AM con diferentes CAG	32
Tabla 6.6 Resumen de las constantes cinéticas calculadas	33
Tabla 6.7 Valores de q_e obtenidos por adsorción de AM en diferentes CAG	34
Tabla 6.8 Calidad del agua de alimentación usada en las pruebas continuas de adsorción	36
Tabla 6.9 ANOVA de los resultados de los muestreos	37

Índice de figuras

	Pág.
Figura 2.1 Molécula del azul de metileno	5
Figura 2.2 Efectos de las descargas acuícolas en el medio acuático	14
Figura 5.1 Pruebas de adsorción por lote	20
Figura 5.2 Columna usada en las pruebas continuas de adsorción	21
Figura 5.3 Estanque de cultivo de carpas de la Granja Integral de Policultivo de Tezontepec de Aldama, Hgo.	22
Figura 6.1 Microfotografía del CAG a un acercamiento de 250 veces	26
Figura 6.2 Linearización de la ecuación de Langmuir	30
Figura 6.3 Isoterma de adsorción del AM en el CAG. Los puntos representan los datos experimentales y la línea continua, los datos obtenidos por simulación de la ecuación de Langmuir	31
Figura 6.4 Efecto de la cantidad de CAG usada en los ensayos en los valores cinéticos determinados	33
Figura 6.5 Capacidad de adsorción del AM en función de la cantidad de CAG (mg) usado en las pruebas	34
Figura 6.6 Remoción de contaminantes del agua residual acuícola en pruebas dinámicas de adsorción alimentadas con diferentes caudales (Q)	38
Figura A.1 Espectro FT-IR determinado para el CAG	a

Nomenclatura

AM	Azul de metileno
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AS/PAC	<i>Activated Sludge/Powder Activated Carbon</i>
BET	Ecuación de Elmer, Teller y Braunnet
CAG	Carbón Activado Granular
CAP	Carbón Activado en Polvo
CED	Capacidad de eliminación decimal
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
CONAPESCA	Comisión Nacional de Acuicultura y Pesca
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días
DQO	Demanda química de oxígeno
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i> (Organización de las Naciones Unidas)
IR	Infrarrojo
m	Masa de carbón activado granular
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
N-NH ₄ ⁺	Nitrógeno amoniacal
NTK	Nitrógeno Total Kjeldahl
P-total	Fósforo total
Q	Caudal
r ²	Coefficiente de correlación de Pearson
RAS	<i>Recirculating Aquaculture Systems</i>
SAGARPA	Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SST	Sólidos Suspendidos Totales
t	Tiempo
TRLV	Tiempo de Residencia de Lecho Vacío
UV ₂₅₄	Absorbancia del agua a 254 nm

Resumen

En los últimos años la industria acuícola se ha desarrollado considerablemente, y aporta ya más del 40% de la producción mundial de peces. Sin embargo, el impacto ambiental de esta actividad es significativo, en particular por su alta demanda de agua de buena calidad y por el volumen de aguas residuales que descarga al medio hídrico. Además, éstas contienen contaminantes de diversa índole, por lo que es necesario explorar las alternativas que existen para remover estos contaminantes antes de que las descargas alcancen el medio natural. Una alternativa, particularmente interesante, es la adsorción en carbón activado granular (CAG), debido a su bajo costo y a la posibilidad de acoplar esta operación a un tratamiento basado en la biofiltración.

En este trabajo el objetivo fue evaluar la capacidad de CAG de origen vegetal, no colonizado biológicamente, para adsorber los contaminantes encontrados en el efluente de una granja de producción de carpas ubicada en Tezontepec de Aldama, Hgo. Con tal fin, se caracterizó fisicoquímicamente el CAG, se determinó su capacidad de adsorción de un colorante (el azul de metileno, AM) en pruebas estáticas y dinámicas, y se evaluó su capacidad de remoción de los contaminantes del efluente acuícola (DQO, UV₂₅₄, NTK, N-NH₄⁺, P-total, coliformes totales) en pruebas continuas de adsorción en columna.

El CAG evaluado tiene un área superficial BET y un volumen de poro que indican una capacidad de adsorción elevada; no obstante, en pruebas estáticas y dinámicas la capacidad de adsorción del AM fue inferior a la que han reportado otros autores. El análisis de IR reveló el contenido de grupos funcionales orgánicos y agua. En las pruebas continuas de adsorción en columna, el CAG removió significativamente la concentración de N-NH₄⁺, P-total y coliformes totales; en cambio, la remoción de NTK fue reducida. El tratamiento del efluente de la granja por el CAG no permitió que se alcanzaran los límites máximos permisibles establecidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996 para aguas residuales descargadas en otros cuerpos de agua con calidad de riego agrícola; sin embargo, es posible que su acoplamiento a un biofiltro sí lo permita.

1. Introducción

La acuicultura es una actividad primaria que permite obtener, a bajo precio, alimentos con altos contenidos de proteínas y lípidos. También tiene gran relevancia económica, ya que es el sector de producción animal que más rápido se expande en el mundo (Ramírez *et al.*, 2013b).

Por otra parte, la acuicultura tiene un impacto ambiental considerable, ya que ocupa el segundo lugar en cuanto a demanda de agua en México (42%) (CONAGUA, 2008). En consecuencia, es una actividad que descarga grandes volúmenes de aguas residuales, que se caracterizan por la presencia de alimento sin ingerir, metabolitos y aditivos destinados a aumentar la producción, entre otros contaminantes. Estos efluentes pueden aportar sólidos suspendidos, materia orgánica, nutrientes (como amonio y fosfatos) y microorganismos patógenos a los cuerpos receptores. Así, las descargas acuícolas pueden generar una gran variedad de problemas ambientales, entre los que se encuentran la eutrofización, la dispersión de patógenos y posibles restricciones a ciertos usos del agua. Estos problemas se evitan al implementar un sistema de tratamiento adecuado de los efluentes previo a su descarga.

Una solución para la eliminación o la reducción de la concentración de estos contaminantes es el uso de CAG, que por ser un adsorbente eficiente y de bajo costo es el más empleado para el tratamiento de aguas residuales (Kavitha y Namasivayam, 2007). La capacidad de adsorción del carbón activado se debe a que es altamente poroso y posee un área superficial elevada (Wang *et al.*, 2004). Esta capacidad de adsorción depende del tamaño medio de las partículas de carbón, del material a partir del cual se preparó y del pH de la solución acuosa, así como de la naturaleza química del adsorbato.

Para determinar la capacidad de adsorción de un carbón activado en medio líquido, es frecuente llevar a cabo ensayos con yodo o con AM. Los primeros permiten estimar el número de yodo, que es una medida de la capacidad de adsorción de solutos con bajo peso molecular, por lo general inorgánicos, y por lo tanto ligada a la microporosidad. En cambio, los ensayos con AM sirven para determinar la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos con peso molecular semejante al de este pigmento (319.9 g/mol), la cual a su vez está definida por la mesoporosidad del carbón (Lori *et al.*, 2008). Frecuentemente, el AM se usa como modelo de la adsorción de adsorbatos orgánicos

debido también a que su medición es muy simple (Abechi *et al.*, 2011). Para determinar la capacidad de adsorción del AM en el equilibrio, así como la velocidad de su adsorción, se han propuesto varios modelos matemáticos. Entre los más utilizados para tales efectos se encuentran la ecuación de Langmuir y el modelo de pseudo segundo orden, respectivamente (Abechi *et al.*, 2011).

Los biofiltros de CAG son una alternativa interesante para el tratamiento de efluentes acuícolas, ya que son sistemas que reducen su carga contaminante gracias a que soportan poblaciones microbianas capaces de biodegradar o nitrificar, al tiempo que remueven otros contaminantes por adsorción. El CAG puede utilizarse como soporte en tales biofiltros, y por lo tanto se decidió evaluar la capacidad de este material para remover los principales contaminantes de efluentes acuícolas. Para estudiar la capacidad de adsorción del CAG se usó el AM como molécula modelo, tanto en pruebas estáticas como dinámicas. Así mismo, se estudió la capacidad de remoción de los contaminantes del efluente de la Granja Integral de Policultivo de Tezontepec de Aldama, Hgo. Para ello, se hicieron ensayos continuos en una columna empacada con CAG. En estos ensayos se midieron pH, DQO, UV₂₅₄, NTK, N-NH₄⁺, P-total y coliformes fecales.

2. Marco teórico

2.1 Generalidades acerca de la adsorción

La adsorción implica la transferencia de un *adsorbato* desde una fase líquida hacia una fase sólida (*adsorbente*). Este proceso se lleva a cabo en varias etapas (Cardot, 1999):

- Etapa 1: Transferencia del adsorbato desde la capa externa de hidratación hacia la interna.
- Etapa 2: Desplazamiento del agua ligada hasta que el adsorbato entra en contacto con el adsorbente.
- Etapa 3: Difusión del adsorbato al interior del adsorbente bajo la influencia del gradiente de concentración. Esta etapa es crítica porque es la más lenta.
- Etapa 4: Adsorción del adsorbato en un microporo del material adsorbente.

La transferencia desde la fase líquida a la sólida ocurre en la segunda etapa y depende de la agitación del medio. La transferencia aumenta si la granulometría del adsorbente disminuye. Por el contrario, la transferencia disminuye si la masa molecular de los solutos se incrementa, ya que se restringe la difusión molecular (Cardot, 1999).

La asociación entre el adsorbato y el adsorbente puede ser específica o no, lo que permite distinguir las fuerzas que participan. La adsorción *no específica* (o electroestática) ocurre por fuerzas de atracción físicas de tipo Van der Waals de energía débil (5 kcal/mol). Estas fuerzas se crean entre el adsorbato y la estructura cristalina hidrófoba del adsorbente. Dado que no hay modificación de la entidad química del adsorbato, este fenómeno es reversible y por lo tanto es posible que las moléculas adsorbidas regresen a la fase líquida. Por último, la adsorción no específica es poco selectiva hacia los adsorbatos (Cardot, 1999).

La adsorción específica involucra enlaces químicos de alta energía (25-400 kcal/mol) entre compuestos ionizables y los grupos funcionales presentes en la superficie del material adsorbente. Este proceso es irreversible porque se modifica la naturaleza química del adsorbato y del adsorbente. Sin embargo, tanto en procesos del tratamiento del agua como en el medio acuático natural, la adsorción ocurre principalmente de modo no específico (Cardot, 1999).

2.2 Generalidades acerca del carbón activado

El término “carbón activado” se refiere a carbones porosos producidos a partir de materiales ricos en carbono mediante diversas formas de activación química o física (Carriazo *et al.*, 2010). El carbón activado se puede clasificar en granular (CAG) y en polvo (CAP).

El carbón activado tiene una capacidad elevada para adsorber solutos y posee una estructura microcristalina que recuerda en cierta medida a la del grafito. Esta estructura normalmente da lugar a una distribución de tamaño de poro bien definida. Así, se pueden distinguir tres tipos de poros según su radio (Fombuena y Valentín, 2010): macroporos ($r > 25$ nm), mesoporos ($25 > r > 1$ nm) y microporos ($r < 1$ nm).

El carbón amorfo susceptible de activación puede ser vegetal o mineral (Fombuena y Valentín, 2010):

Carbones minerales:

- Antracitas
- Hulla bituminosa
- Lignito
- Turba

Carbones vegetales:

- Madera
- Residuos de madera
- Cáscara de coco
- Bagazo
- Huesos de frutas

Aunque el carbón activado puede fabricarse a partir de un sinnúmero de materiales carbonosos, solamente se utilizan unos cuantos a nivel comercial, debido a su disponibilidad y bajo costo (Fombuena y Valentín, 2010). Existen dos tipos de activaciones para el carbón:

- Activación física: El agente activante puede ser CO_2 y vapor de agua.

- Activación química: Las sustancias activantes que más se utilizan son el ácido fosfórico, el cloruro de zinc y el ácido sulfúrico, aunque también se han usado sulfuros y tiocianatos de potasio, cloruros de calcio y magnesio e hidróxidos de metales alcalinos, entre otras sustancias (Fombuena y Valentín, 2010).

Es común evaluar la capacidad de adsorción de los materiales mediante estudios estáticos o dinámicos con AM. El AM (Figura 2.1) es un colorante utilizado en industrias textiles y de impresiones, que por consiguiente es común encontrar en las descargas de dichas industrias. Numerosos estudios han utilizado al AM como molécula modelo de la adsorción de compuestos orgánicos, debido a que se mide fácilmente por espectrofotometría. Así, se le considera el adsorbato de referencia al momento de caracterizar la capacidad de adsorción de un material (Wang *et al.*, 2004).

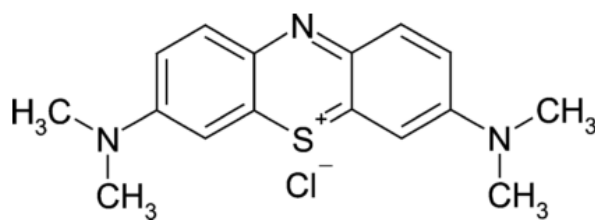


Figura 2.1 Molécula del azul de metileno

2.3 Isotermas de adsorción y modelado

2.3.1 Equilibrio de adsorción

Entre las moléculas de adsorbato fijas al adsorbente y las que se mantuvieron libres en la fase líquida se establece un equilibrio. Las isotermas de adsorción describen la relación que existe, en el equilibrio y a una temperatura dada, entre la concentración del adsorbato en la fase líquida (C_e) y la cantidad de adsorbato retenida a la superficie del adsorbente (q_e) (Cardot, 1999).

Se han propuesto diferentes ecuaciones para describir el equilibrio de adsorción. Por ejemplo, la Ecuación 2.1 muestra el modelo descrito por Freundlich en 1926 (Cardot, 1999).

$$\frac{X}{m} = q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

donde:

X = Cantidad de adsorbato retenido por adsorción

m = Masa de adsorbente

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio

K_f y n = Constantes empíricas de Freundlich

C_e = Concentración del adsorbato en la fase líquida y en el equilibrio

Otro modelo muy utilizado es el de Langmuir, propuesto en 1916 y que se muestra en la Ecuación 2.2 (Cardot, 1999).

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

donde q_{\max} y b son constantes empíricas.

Mediante linearización se obtiene la Ecuación 2.3, que permite el cálculo de las constantes empíricas de Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{b q_{\max}} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

2.3.2 Cinética de adsorción de pseudo-segundo orden

La predicción de velocidad a la que la adsorción se lleva a cabo para un sistema dado es probablemente el factor más importante para un adsorbente, ya que la cinética del sistema determina el tiempo de residencia del adsorbato y por lo tanto las dimensiones del reactor. Sin embargo, la cinética de adsorción muestra una gran dependencia de las características físicas y químicas del material adsorbente, que también influyen en el mecanismo de adsorción (Ho y Chiang, 2001).

Las cinéticas de adsorción pueden describirse por el modelo de pseudo segundo orden, cuya forma diferencial se muestra a continuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Al integrar la Ecuación 2.4 de $t = 0$ a $t = t$ y de $q_t = 0$ a $q = q_t$, se obtiene la Ecuación 2.5.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad \text{Ecuación 2.5}$$

donde q_t es la capacidad de adsorción (en mg de adsorbato/g de adsorbente) a un tiempo (t) dado, q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio y k (en g de adsorbente/mg de adsorbato·h) es la constante cinética de pseudo segundo orden. La ecuación 2.6 se obtiene por linearización de la Ecuación 2.5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Los gráficos de las líneas rectas que se obtienen al graficar (t/q_t) contra t permiten calcular los parámetros k y q_e (Ho y Chiang 2001).

2.4 Tratamiento del agua por adsorción con carbón activado

La finalidad del uso del carbón activado en el tratamiento del agua ha cambiado continuamente. En plantas de tratamiento de agua potable, de 1930 a 1975 se le empleó principalmente para eliminar cloro, malos sabores, materia orgánica disuelta y pesticidas. Una aplicación más reciente es la biofiltración, o eliminación de carbono orgánico disuelto por vía biológica, en la que se utiliza al CAG a la vez como soporte microbiano y como adsorbente (Cardot, 1999). Más recientes aún son los reactores membranarios híbridos, en los que una suspensión de CAP lleva a cabo la adsorción de contaminantes disueltos y a la vez funge como soporte de biomasa capaz de oxidar materia orgánica biodegradable o de nitrificar. A esta etapa le sigue otra de microfiltración a baja presión, gracias a la cual se separa el agua del CAP. Estos sistemas ya han demostrado su eficiencia en la eliminación de materia orgánica disuelta de origen natural, nitrógeno amoniacal, manganeso disuelto y atrazina en agua potable (Stoquart *et al.*, 2012).

En lo referente al tratamiento de aguas residuales, el carbón activado se utiliza principalmente en el proceso *Activated Sludge/Powder Activated Carbon (AS/PAC)*, en el

que se añade CAP al tanque de aireación de un proceso de lodos activados para mejorar la eliminación de compuestos persistentes y de metales pesados. Numerosos estudios han demostrado la superioridad del proceso AS/PAC con respecto al de lodos activados convencional (Martín *et al.*, 2004). Otra aplicación del carbón activado en tratamientos secundarios son los filtros biológicos, ya sea sumergidos o aireados. Estos biofiltros se rellenan con CAG y permiten tanto la remoción de sólidos como de materia orgánica disuelta. En el caso de los filtros biológicos aireados, es posible también eliminar nutrientes (Mendoza y Stephenson, 1999). Finalmente, el carbón activado se emplea también en operaciones de pulimento de efluentes secundarios.

La Tabla 2.1 muestra una recopilación de estudios que se han conducido para eliminar contaminantes de aguas residuales por adsorción en CAG.

2.5 Contaminación del agua producida por la industria acuícola

En la actualidad, la acuicultura es una actividad económica muy importante, que permite obtener alimentos de buena calidad por la ración de nutrientes que aportan y a un bajo precio. Sin embargo, de una granja acuícola salen grandes cantidades de residuos, muchos de los cuales son alimento no ingerido o heces, productos químicos y terapéuticos añadidos a los estanques, que pueden encontrarse en los sedimentos o en los efluentes de las granjas. Los sedimentos sólidos se recogen durante el proceso o al final del ciclo de producción y están compuestos de material inorgánico y orgánico. En contraste, los efluentes descargados durante el ciclo de producción contienen principalmente contaminantes (orgánicos e inorgánicos) coloidales o disueltos (Ramírez *et al.*, 2013b).

Para producir un kilogramo de peces vivos se necesita aportar entre 1 y 3 Kg de pienso seco (Crab *et al.*, 2007); así, cerca del 36% del pienso que se agregue a un estanque acuícola se desechará como residuo. Para dar una mejor idea de lo que esto significa, las autoridades belgas dan dos ejemplos: i) un sistema intensivo de acuicultura que produzca 3 toneladas de tilapia genera una contaminación comparable a la derivada de una comunidad de 240 habitantes; ii) una masa de peces vivos genera cinco veces más contaminación que el mismo peso de biomasa humana (Crab *et al.*, 2007).

Tabla 2.1 Aplicaciones del CAG a la remoción de contaminantes de aguas residuales

Descripción del CAG utilizado	Características del efluente	Eficiencia de tratamiento del CAG	Referencia
CAG preparado a partir de cáscaras de rambután (<i>Nephelium lappaceum</i> L.)	Aguas residuales con altas concentraciones de verde de malaquita	El CAG presentó una q_{max} de 388 mg/g. Al aumentar el tiempo de contacto y a un pH de 8, se mejoró la adsorción del colorante	(Mohd y Rasyidah, 2010)
CAG preparado a partir de hojas de té (<i>Camellia sinensis</i>) gastadas	Aguas residuales de la industria textil, del curtido de pieles, producción de papel, alimentaria y de tintes para cabello con altos contenidos de verde de malaquita	Se eliminó un 94% de verde de malaquita en la solución acuosa, que representa una q_{max} de 238.1 mg/g	(Emine <i>et al.</i> , 2013)
CAG que se preparó a partir de cáscara de coco	Aguas residuales de industrias textiles y de imprentas con altas concentraciones de AM	La distribución del tamaño de poro, las características químicas de la superficie del CAG y el pH de la solución influyeron en la adsorción	(Wang <i>et al.</i> , 2004)
CAG a base de cáscara de coco	Aguas residuales generadas en la Universidad Sains Malasia	El CAG redujo la concentración de materia orgánica en un 60%, mientras que la turbidez se redujo en un 80%	(Hatt <i>et al.</i> , 2013)
CAG elaborado a partir de cáscaras de almendras	Aguas residuales de industrias textiles con altas concentraciones de colorantes	El carbón activado tuvo una q_{max} de 98.6 mg/g a un pH óptimo de 2	(Zawani <i>et al.</i> , 2009)
CAG de cáscara de coco con y sin activación con KOH al 30%	Aguas residuales con altas concentraciones de AM	El porcentaje de eliminación aumentó en relación al tiempo de contacto con ambos CAG. El equilibrio se alcanzó a los 120 min y q_{max} fue de 45.9 mg/g	(Yasin <i>et al.</i> , 2007)
CAG preparado a partir de cáscara de coco	Aguas residuales con altas concentraciones de AM	El porcentaje de eliminación fue de 100% a los 30 min y el equilibrio se alcanzó a los 15 min	(Garg <i>et al.</i> , 2004)

Marco teórico

Tabla 2.1 Continuación

Descripción del CAG utilizado	Características del efluente	Eficiencia de tratamiento del CAG	Referencia
CAG y piedra caliza	Aguas residuales de estanques con altas concentraciones de $N-NH_4^+$	La eliminación del nitrógeno amoniacal fue del 58%	(Sabir <i>et al.</i> , 2006)
CAG preparado a partir de bambú	Efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales	Reducción de DQO en 86.5 - 93.2%, sólidos totales disueltos en 77.8-94.6%, y UV_{254} 55.4-75.4%	(Hirunpraditkoon <i>et al.</i> , 2011)
CAG elaborado a partir de granos de café	Aguas residuales con altas concentraciones de colorantes y compuestos fenólicos	Se eliminaron contaminantes orgánicos y los colorantes disueltos. Se ajustó el modelo de Langmuir	(Naname <i>et al.</i> , 2005)
CAG a partir de bambú, paja y cáscaras de coco, de cacahuete y de arroz	Efluentes de tintura y procesos de acabado en industrias textiles	El equilibrio de adsorción se alcanzó a los 35 min. Los resultados se ajustaron al modelo de Langmuir	(Kannan y Mariappan, 2001)
CAG y CAP	Efluentes de industrias textiles con altas concentraciones de AM	La adsorción del AM en el CAP fue mejor que la adsorción con el CAG. Los datos se ajustaron al modelo de Langmuir	(Yener <i>et al.</i> , 2008)
CAG bituminoso	Efluentes de industrias textiles con altas concentraciones de colorantes	La q_{max} fue de 580 mg/g en el equilibrio. El pH óptimo fue de 11	(Emad <i>et al.</i> , 2006)
CAG preparado a partir del tallo del algodón	Efluentes de industrias textiles con altas concentraciones de colorantes	La q_{max} fue de 315.04 mg/g. El pH óptimo fue de 9 a 10. Los resultados se ajustaron al modelo de Langmuir	(Deng <i>et al.</i> , 2009)
CAG elaborado a partir de cáscara de coco	Aguas residuales con diferentes tipos de colorantes	La q_{max} fue 5.87 mg/g. El equilibrio se encontró a los 40 minutos	(Kavitha <i>et al.</i> , 2007)
CAG comercial	Agua residual con alta concentración de AM	La q_{max} fue 319 mg/g. Los resultados se ajustaron al modelo de Langmuir	(Raposo <i>et al.</i> , 2008)
CA a partir de aserrín de ratán	Aguas residuales con altas concentraciones de colorantes	La q_{max} fue de 294.14 mg/g. El equilibrio se alcanzó a las 24 h.	(Hameed <i>et al.</i> , 2007)

La causa es la ineficiencia del sistema digestivo de los peces, cuyo pequeño tamaño no permite que el alimento permanezca el tiempo suficiente para ser digerido por completo. Además, la dieta de muchos peces se basa en un considerable consumo de proteínas, que puede ser hasta 3 veces superior al de los mamíferos (Crab *et al.*, 2007).

A continuación se presentan algunos de los contaminantes comunes en los efluentes acuícolas.

2.5.1 Contaminantes convencionales

Los contaminantes convencionales, tales como sólidos suspendidos totales (SST), materia orgánica y nutrientes, se originan especialmente en los piensos, heces y en los fertilizantes adicionados. La finalidad de agregar fertilizantes es la estimulación tanto del crecimiento de fitoplancton como de la producción de peces. Los fertilizantes más comunes contienen compuestos inorgánicos de N y P, metales traza y silicatos. Debido a que los fertilizantes incrementan la concentración de nutrientes en el agua de los estanques de cultivo, pueden causar eutrofización en las aguas receptoras (Ramírez *et al.*, 2013b).

Las concentraciones de contaminantes convencionales son generalmente bajas, aunque pueden aumentar considerablemente durante el ciclo de producción. En un estudio acerca de la calidad de los efluentes de una granja piscícola, se encontró que los SST y el fósforo total se incrementaron durante la limpieza de los estanques de 1 a 88 mg/L y de 0.22 a 4.00 mg/L, respectivamente (EPA, 2005).

2.5.2 Otros contaminantes: pesticidas, metales pesados y contaminantes emergentes

La acuicultura intensiva suele agregar productos químicos para controlar la salud de los peces, o para manipular o promover su crecimiento, entre otros fines. Algunos pesticidas que se utilizan para el control de crecimiento de algas son la rotenona, la simazina y el diurón. Algunos pesticidas como el malatión, o ciertos carbamatos y piretroides se emplean como antiparasitarios. No obstante, la información acerca de la concentración de pesticidas en los efluentes acuícolas y sus efectos en la producción piscícola a largo plazo es escasa (Ramírez *et al.*, 2013b).

Los metales pesados pueden encontrarse en los efluentes acuícolas debido a que son constituyentes de proteínas y mezclas de vitaminas y minerales (por ejemplo, Cu y Zn). En algunos casos, se añaden a los estanques como agentes oxidantes (por ejemplo, KMnO_4) para el control de fitoplancton y patógenos o como alguicidas (por ejemplo, CuSO_4). Si bien estos metales tienden a precipitar en los sedimentos de los estanques, las dosis que se aplican deben analizarse para evitar cualquier efecto tóxico en los peces. Por ejemplo, el CuSO_4 se utiliza con frecuencia para la erradicación de algas, pero se desconocen los niveles seguros para los peces expuestos crónicamente a este metal. Se ha reportado que el Cu puede reducir la velocidad de nado de los peces, su apetito y también su crecimiento (Ramírez *et al.*, 2013b).

En la actualidad, una de las preocupaciones que suscita la acuicultura es la liberación de bactericidas (glutaraldehído, formalina), agentes terapéuticos (como el verde de malaquita) y antibióticos (principalmente tetraciclinas, quinolonas, β -lactamas) a los medios acuáticos. Algunos de estos compuestos se añaden en cantidades apreciables; por ejemplo, el glutaraldehído y la formalina se añaden regularmente a concentraciones de 1 a 10 mg/L para evitar la proliferación de patógenos (Boyd y Massaut 1999). Cabe mencionar que el verde de malaquita es persistente en el ambiente, mutagénico en ratas y ratones, citotóxico en mamíferos y cancerígeno en animales experimentales. A pesar de que el verde de malaquita ha sido prohibido en varios países, todavía se utiliza en otros debido a su eficiencia y bajo costo. Los antibióticos se encuentran en el agua debido a que, en un criadero grande de peces, estos están sujetos a más estrés, lo que disminuye la habilidad de su sistema inmune para hacer frente a las infecciones. Sin embargo, la dependencia de la acuicultura con respecto a los antibióticos aumenta la resistencia de los patógenos. Lo anterior puede a su vez transmitir la resistencia a los antibióticos a las bacterias de animales terrestres y de los seres humanos, a través de la cadena alimenticia (Ramírez *et al.*, 2013b).

La piscicultura intensiva es también una fuente de hormonas tales como la estrona, la testosterona y la androstenediona. La estrona se ha señalado como el disruptor endocrino más importante encontrado en el agua natural, debido a su ubicuidad y a su potencia estrogénica (más elevada que la del nonilfenol). Los esteroides están presentes en el plasma de la sangre de los peces y pueden excretarse por la orina o la bilis, principalmente durante los períodos de reproducción. Los contenidos detectados (de

aproximadamente 1 ng/L) de estos contaminantes emergentes en los efluentes acuícolas son lo suficientemente altos como para dar lugar a efectos adversos en la reproducción de especies tales como truchas (Kolodziej *et al.*, 2004). No obstante, la eliminación y los efectos de las hormonas en los sistemas de tratamiento habituales de los efluentes acuícolas no se han estudiado a fondo aún.

2.5.3 Efectos de la contaminación producida por la industria acuícola en el medio acuático

Las prácticas de la acuicultura han recibido una atención considerable en los últimos años, en particular en lo que concierne a los efectos de sus descargas en el medio hídrico. En la Figura 2.2 se muestra una recopilación de los principales efectos (Pillay, 1992).

La hipernutricación y eutrofización son sin duda los efectos principales que se derivan de las descargas piscícolas. Cualquier incremento sustancial y medible de la concentración de nutrientes disueltos se denomina hipernutricación, El aumento en el crecimiento del fitoplancton y en la productividad primaria se denomina eutrofización (Pillay, 1992).

Las descargas acuícolas aumentan las concentraciones de los sólidos en suspensión y de los nutrientes en los cuerpos receptores, lo que también disminuye el contenido de oxígeno disuelto. Otro efecto es la generación de áreas con baja turbulencia y altas cargas orgánicas, lo que puede convertir la interfaz sedimento/agua en un medio anóxico. En casos extremos esta interfaz puede llegar a ser anaerobia, lo que resultará en la producción de amoníaco, sulfuro de hidrógeno y metano, que se liberarán a la columna de agua y deteriorarán su calidad (Pillay, 1992).

Los florecimientos de algas, sobre todo de especies tóxicas producidas por los altos niveles de nutrientes, pueden causar peligros ambientales, incluyendo la mortalidad de los peces. El aumento de los niveles de materia orgánica disuelta causa un aumento en el número de microorganismos, especialmente bacterias. En los arroyos con altas cargas de residuos piscícolas, la vegetación se encuentra a menudo dominada por algas filamentosas.

El cambio en la composición de las especies de peces situadas aguas arriba o aguas abajo de una descarga se expresa numéricamente como el grado o índice sapróbico, para indicar el grado de contaminación (Pillay, 1992). Se ha reportado que el índice sapróbico aumenta aguas abajo de una descarga acuícola, lo que indica un incremento en las especies tolerantes la contaminación (*i.e.*, *Diptera* spp., *Oligochaeta* spp.).

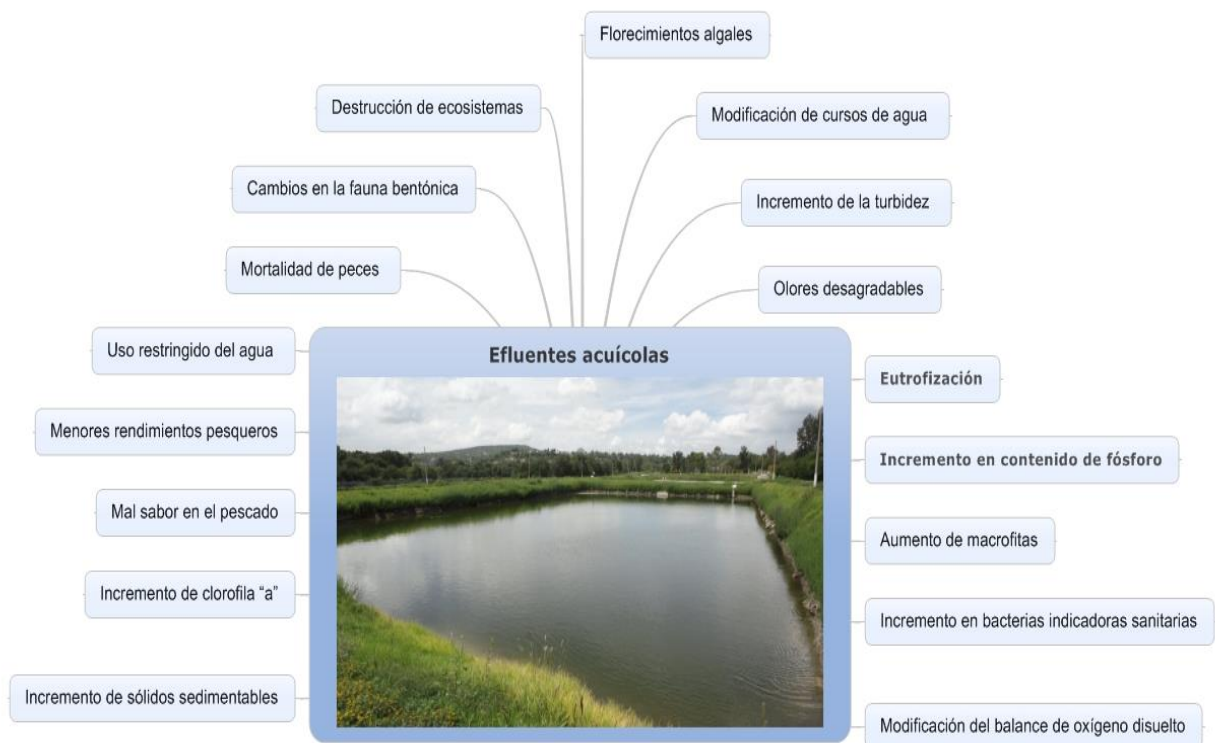


Figura 2.2 Efectos de las descargas acuícolas en el medio acuático

2.6 Tratamiento biológico de efluentes de la industria acuícola

La mitigación de los impactos ambientales antes referidos requiere, entre otras medidas, el tratamiento de los efluentes acuícolas. La vía más común es la biológica, que puede ser *asimilativa* o *desasimilativa* (Neori *et al.*, 2004). En un tratamiento asimilativo, los contaminantes se incorporan a biomasa algal o vegetal y contribuyen a mantener un miniecosistema. Si el proceso se opera adecuadamente, este ecosistema en miniatura reduce el impacto global de la granja acuícola y puede generar beneficios económicos adicionales. Los tratamientos desasimilativos se basan en una serie de reacciones redox que transforman a los contaminantes en compuestos inorgánicos inocuos (*e. g.*, N_2 , CO_2) por acción bacteriana. Una ventaja de estos procesos desasimilativos es que permiten la recirculación de agua al tanque de cultivo, y por lo tanto, una disminución importante en el consumo de agua de alimentación. En tal caso, estos procesos se denominan RAS por sus siglas en inglés (*Recirculating aquaculture systems*). Al comparársele con los sistemas de cultivo convencionales, se ha encontrado que los RAS pueden reducir el consumo de agua hasta un 93%, y que disminuyen el potencial de eutrofización de los efluentes entre 26 y 38% (Martins *et al.*, 2010).

2.6.1 Biofiltración con carbón activado granular

La tecnología RAS se basa mayormente en la biofiltración para la remoción de sólidos suspendidos y la oxidación de contaminantes clave como la DBO_5 y el $N-NH_4^+$, que limitan la recirculación del agua al tanque de cultivo. En un biofiltro nitrificante y aerobio, el $N-NH_4^+$ se transforma en $N-NO_2^-$ y luego en $N-NO_3^-$. Si a este biofiltro se le acopla otro anóxico, los nitratos pueden reducirse a N_2 vía la desnitrificación heterotrófica, que simultáneamente oxida la DBO_5 a CO_2 .

Los biofiltros empacados con CAG son muy adecuados para los sistemas RAS, ya que ofrecen la posibilidad adicional de remover contaminantes no biodegradables por adsorción. Se ha demostrado que los biofiltros de CAG disminuyen en más del 90% las concentraciones de pesticidas, esteroides, antibióticos y otros contaminantes emergentes presentes en agua (Snyder *et al.*, 2003) y en efluentes secundarios (Reungoat *et al.*, 2011).

2.7 Tratamiento de efluentes de la industria acuícola en columnas de adsorción

Los reportes acerca del tratamiento de efluentes acuícolas en columnas de adsorción son escasos. No obstante, el uso de estas columnas tiene varias ventajas, tales como la simplicidad de su operación en condiciones controladas de laboratorio; además, utilizan volúmenes pequeños de agua y son baratas (Poddar *et al.*, 2013).

En el único estudio disponible acerca de la eficacia de las columnas de adsorción en el tratamiento de efluentes acuícolas, se demostró una eliminación del 60% del fósforo total. El fósforo total de esta agua estaba integrado por ortofosfatos inorgánicos, tripolifosfatos y fósforo orgánico, por lo que el CAG parece ser una manera eficiente de reducir el contenido de estas especies en un efluente complejo como el acuícola (Urano y Tachikawa, 1991).

3. Planteamiento del problema y justificación

3.1 Planteamiento del problema

Uno de los principales impactos ambientales de la acuicultura es en el medio acuático; por una parte, consume grandes cantidades de agua de buena calidad y, por la otra, genera grandes volúmenes de aguas residuales. Éstas contienen diversos contaminantes (SST, materia orgánica, nutrientes y microorganismos patógenos, entre otros) que deben ser removidos antes de que alcancen cuerpos acuáticos y deterioren su calidad. Una de las alternativas más socorridas para el tratamiento de efluentes acuícolas es la vía biológica. En consecuencia, existen escasos reportes de los alcances de las operaciones físicas para tal propósito, en particular en lo relativo a la adsorción en CAG.

3.2 Justificación

La acuicultura es una actividad que se ha incrementado en los últimos años, ya que es fuente de alimentos económicos y con una cantidad importante de nutrientes (proteína y ácidos grasos). Por lo anterior, se considera que la acuicultura puede incrementar la seguridad alimentaria urbana (Martínez *et al.*, 2009). Además, es un medio de subsistencia para millones de personas (FAO, 2012).

México ocupa el lugar 24 a nivel mundial en producción acuícola; destacan los estados de Michoacán, Guerrero, Yucatán, Guanajuato, Hidalgo, Morelos y Puebla, en donde se ha identificado el mayor número de unidades acuícolas (CONAPESCA, 2011). Hidalgo tiene registradas 208 unidades de producción, en las que se crían y comercializan mojarra, carpa, trucha, bagre y lobina (SAGARPA, 2011).

Si los efluentes de estas unidades no reciben el tratamiento adecuado previo a su descarga tendrán un impacto ambiental negativo, debido a que presentan un sinnúmero de contaminantes provenientes del alimento no ingerido y de las heces fecales de los peces. Si estos contaminantes alcanzan cuerpos receptores de agua, su calidad puede afectarse seriamente. En particular, pueden ocasionar hipernutricación o eutrofización.

Por lo anterior, es relevante que se estudien más opciones para el tratamiento de estos efluentes, en particular si se trata de métodos sencillos y económicos como la adsorción en CAG.

4. Objetivos

4.1 General

Evaluar la capacidad de un carbón activado granular (CAG) para adsorber los contaminantes encontrados en el efluente de la Granja Integral de Policultivo ubicada en Tezontepec de Aldama, Hgo.

4.2 Específicos

- ⊕ Caracterizar fisicoquímicamente el CAG mediante técnicas tales como la determinación del área BET, el análisis elemental y la espectroscopía IR.
- ⊕ Determinar la capacidad de adsorción de azul de metileno del CAG en pruebas estáticas por lote.
- ⊕ Estudiar la cinética de adsorción de azul de metileno del CAG en pruebas dinámicas por lote.
- ⊕ Evaluar la capacidad de remoción de los contaminantes de un efluente acuícola (DQO, UV_{254} , NTK, $N-NH_4^+$, PO_4^{3-} , coliformes totales) por parte del CAG en pruebas continuas de adsorción en columna.

5. Materiales y métodos

5.1 Caracterización fisicoquímica del CAG

El CAG que se utilizó es de origen vegetal (elaborado a partir de cáscara de coco; Filtratec, Pachuca, Hgo.), con micro a mesoporos (5-50 nm), alta dureza y un pH aproximado de 7, según información proporcionada por el fabricante. Las microfotografías se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido (MEB) (Jeol JSM-6300, Japón) con un acercamiento de 250 veces. La muestra de CAG se recubrió con oro en una evaporadora (Dentum Bacuum, DESK II, EE. UU.) durante 2 minutos, a una presión de 20 millitorrers. Posteriormente, la muestra se colocó en un soporte y se introdujo al microscopio.

5.1.1 Análisis elemental

El análisis de la composición elemental del CAG se realizó en un equipo 2400 Series II CHNS Elemental Analyzer™ (Perkin–Elmer, EE. UU). Se analizaron muestras de entre 1.5-3.0 mg de CAG, las cuales previamente se molieron hasta tener un polvo fino homogéneo y se secaron a 105°C durante 24 h.

5.1.2 Análisis del área superficial BET

El área superficial se midió por fisisorción de N₂ con un equipo Quantacrom, aplicando la ecuación de Braunnet Elmer y Teller (BET). Antes de su análisis, las muestras se desgasificaron a 300°C y 0.0001 mm Hg por 12 h (Lozano, 2006).

5.1.3 Espectrofotometría FT-IR

Los análisis de espectrofotometría FT-IR se realizaron en un espectrómetro (Perkin–Elmer, EE.UU.). Las muestras se trataron de la misma forma en que se prepararon para el análisis elemental. El espectro de IR se obtuvo en pastillas de KBr (relación en peso de 1:100 de la muestra/KBr), y se analizó en una ventana espectral de 4000-400 cm⁻¹.

5.2 Pruebas de adsorción por lote

Primeramente, el carbón se humedeció en agua destilada, se ajustó el pH de la suspensión a 7 con HCl (0.1M) y se mantuvo en agitación por 12 h, tras las cuales se recuperó por filtración. El pH de todos los ensayos fue el mismo, debido a que este parámetro modifica los resultados de las pruebas de adsorción (Wang *et al.*, 2004). Para conocer el peso seco de CAG introducido a las pruebas de adsorción, se determinó el porcentaje de humedad en una muestra que se secó a 105°C por 24 h.

Las pruebas se llevaron a cabo en vasos de precipitados de 400 mL a los que se agregaron 200 mL de solución de azul de metileno (10^{-5} M), como se muestra en la Figura 5.1. A los vasos se agregaron diferentes cantidades de CAG. El contenido de cada vaso se mantuvo en agitación (aproximadamente 100 rpm) con una barra magnética.



Figura 5.1 Pruebas de adsorción por lote

5.2.1 Pruebas estáticas

Para las pruebas estáticas, se utilizaron diferentes cantidades de CAG (6-32 mg) y se tomaron muestras una vez alcanzado el equilibrio, a las 24 h de contacto. Cada muestra se centrifugó por 10 minutos a 10 000 rpm en una centrífuga MiniSpin® (Eppendorf, Alemania) para separar el CAG. La absorbancia del sobrenadante se midió a 655 nm en un espectrofotómetro Genesys 10 vis® (Thermoscientific, EE. UU.) y se comparó contra una curva estándar para calcular la concentración de AM.

5.2.2 Pruebas dinámicas

En las pruebas dinámicas se introdujeron diferentes cantidades de CAG (53-226 mg) y se tomaron muestras a diferentes tiempos (1, 5, 10, 15, 20, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 y 480 min). Las muestras se trataron como en las pruebas estáticas para determinar la cantidad de AM adsorbida en función del tiempo.

5.3 Pruebas de adsorción en columna

Se utilizó un contactor de lecho fijo de 360 cm³ de volumen total y 346.4 cm³ de volumen de lecho empacado con CAG (Figura 5.2). La columna se alimentó por la parte superior con diferentes flujos: 5.55, 8.25 y 15.01 mL/min de efluente acuícola con una bomba peristáltica (Masterflex®, E.U.A.). Estas condiciones equivalen a tiempos de residencia de lecho vacío (TRLV) de 62.4 min, 41.9 min y 23.1 min, respectivamente.

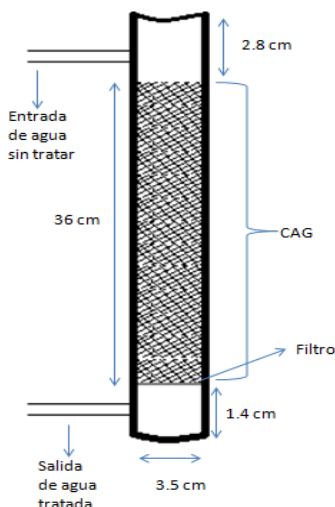


Figura 5.2 Columna usada en las pruebas continuas de adsorción

Se analizó el agua de entrada y de salida a la columna en términos de demanda química de oxígeno (DQO), UV₂₅₄, nitrógeno total (NTK), nitrógeno amoniacal (N-NH₄⁺), fósforo total (P-total) y coliformes totales.

5.3.1 Muestreo de efluentes acuícolas

Los muestreos se llevaron a cabo el 1 de junio, 4 y 25 noviembre de 2013. Se obtuvieron muestras compuestas de alrededor de 25, 50 y 100 L, respectivamente, de un estanque

de la Granja Integral de Policultivo de Tezontepec de Aldama, Hgo. (Figura 5.3). Estos volúmenes se calcularon con base en la cantidad de agua a utilizar en las pruebas en columna, que se prolongaron por cuatro días. En cada ocasión, se tomaron cuatro muestras individuales en diferentes puntos de los estanques, en los que se produce principalmente *Cyprinus* spp. Las muestras individuales se mezclaron posteriormente para obtener una muestra compuesta. Una parte de esta muestra se almacenó en recipientes estériles de un litro para llevar a cabo los análisis microbiológicos. Las muestras se transportaron al laboratorio y se preservaron a 4°C hasta su análisis. Las determinaciones de los coliformes totales se hicieron el mismo día del muestreo.



Figura 5.3 Estanque de cultivo de carpas de la Granja Integral de Policultivo de Tezontepec de Aldama, Hgo.

5.3.2 Metodología de análisis de las pruebas de adsorción en columna

5.3.2.1 Modelado de la remoción de contaminantes en la columna de adsorción

Los resultados de las pruebas continuas en columna (en términos de DQO, UV_{254} , NTK, NH_4^+ y P-total) se ajustaron a un modelo de aumento exponencial a un máximo (SigmaPlot 12.0, Systat Software Inc., EE. UU.):

$$y = a(1 - e^{-ct})$$

Ecuación 5.1

donde y es el porcentaje de remoción de los diferentes contaminantes a la salida de la columna, t es el tiempo de la prueba en la columna en días (d), mientras que a y c son parámetros empíricos.

5.3.2.2 Cálculo de la capacidad de eliminación decimal (CED)

La CED de los coliformes totales del GAC se calculó a partir de las concentraciones a la entrada (C_0) y a la salida (C) de la columna (Hijnen *et al.*, 2010):

$$CED = \log_{10} \frac{C_0}{C}$$

Ecuación 5.2

5.4 Métodos analíticos

A excepción de que se indique otra cosa, los métodos empleados en este trabajo están descritos en los Métodos Estándar (APHA, 1989).

5.4.1 pH

La medición del pH se realizó con un potenciómetro Hanna Instruments pH210.

5.4.2 Demanda química de oxígeno

El método utilizado es el 5520 (APHA, 1989). En tubos de 16x100 mm, se adicionaron 2.5 mL de muestra; posteriormente, se agregaron 1.5 mL de solución de digestión (10.216 g de $K_2Cr_2O_7$, y 33.3 g de $HgSO_4$ disueltos en 167 mL de H_2SO_4 y aforada la mezcla a 1 L) y 3.5 mL de solución de sulfato de plata (10.142 g de Ag_2SO_4 en 1 L de H_2SO_4 concentrado). Los tubos se colocaron en un bloque de digestión (COD Reactor, HACH) a 150°C durante 2 horas. Una vez que las muestras estaban a temperatura ambiente, se determinó su absorbancia a 600 nm. Los valores de DQO se determinaron a partir de una curva de calibración de biftalato de potasio (< 425 mg/L, equivalente a 500 μg de O_2/mL).

5.4.3 UV_{254}

En celdas de cuarzo de 10 mm de trayecto óptico, se colocaron tres mL de muestra y se midió la UV_{254} en un espectrofotómetro Lambda 40 UV-Vis (Perkin Elmer, EE. U.U.). La UV_{254} es típica de grupos aromáticos presentes en la materia orgánica del agua natural.

En particular se le considera una medida correlacionada con la materia orgánica persistente, *i. e.*, con sustancias húmicas (Matilainen *et al.*, 2011).

5.4.4 Nitrógeno total

Se empleó el método normalizado 4500-B (APHA, 1989). En tubos digestores se colocaron 5 mL de muestra; posteriormente se agregaron 5 mL de mezcla digestiva (se adicionaron 13.4 g de K_2SO_4 y 7.3 g de $CuSO_4$ a 800 mL de agua destilada. Enseguida se añadió cuidadosamente 134 mL de H_2SO_4 concentrado y se aforó a 1 litro con agua destilada) y se colocaron en el digestor Kjeldahl. Transcurridos aproximadamente 10 minutos de digestión, se añadieron 6 mL de H_2O_2 al 30% y se regresó la muestra al digestor por aproximadamente cuatro horas más a 370 °C. Se observó la reducción del volumen y el cambio de color a verde pálido como indicador del término de la digestión.

Después las muestras se destilaron (Gerhardt® Vapodest 20, Alemania), para transformar el NH_4^+ en NH_3 . El destilador se programó para que adicionara aproximadamente 5 mL de NaOH al 50% al contenido del tubo donde se encontraba la muestra digerida, con un tiempo de destilación de 6 minutos al 60% de potencia de vapor. El destilado se recolectó en un matraz Erlenmeyer que contenía 50 mL de solución indicadora (que se preparó con 5 g de ácido bórico disueltos en agua destilada, 35 mL del indicador A, preparado con 100 mg de fenolftaleína aforados a 100 mL con alcohol etílico y 10 mL del indicador B, preparado con 33 mg de verde de bromocresol más 66 mg de rojo de metilo aforados a 100 mL con alcohol etílico). La mezcla se ajustó a un color café rojizo con ácido o álcali según se requiera y se aforó a 1 L con agua destilada.

Por último, el contenido del matraz de recolección se tituló con HCl 0.01 N hasta el vire de verde esmeralda a café rojizo.

Para obtener la concentración de NTK en la muestra, se usó la ecuación 5.3:

$$NTK = \frac{(P-B) \times meq \times N \times 1000}{V} \quad \text{Ecuación 5.3}$$

donde:

P = Volumen gastado en la titulación de la muestra (mL)

B = Volumen gastado en la titulación del blanco (mL)

N = Normalidad del HCl

meq = Miliequivalentes de nitrógeno (14 mg/meq)

V = mL de la muestra

5.4.5 Nitrógeno amoniacal

Se usó el método estándar 4500-NH₃. Se agregaron 10 mL de muestra a viales que se colocaron en parrillas de agitación. Se les añadió una gota (aproximadamente 0.05 mL) de MnSO₄ (se disolvieron 0.0125 g de MnSO₄·H₂O en 25 mL de agua destilada), 0.5 mL de ácido hipocloroso al 5% y 0.6 mL de fenolato (que se preparó mezclando 0.625 g de NaOH y 2.5 g de fenol en 25 mL de agua destilada). Se dejó reposar 10 min para que se estabilizara la coloración y se determinó la absorbancia a 630 nm. Los valores de N-NH₄⁺ se determinaron a partir de una curva de calibración de NH₄Cl en un intervalo de 0.1-5 mg/L. Estas diluciones se prepararon a partir de una solución madre que se elaboró por disolución de 0.0191 g de NH₄Cl (previamente secado) en 100 mL de agua destilada.

5.4.6 Fósforo total

Para éste análisis, se utilizó el método estándar 4500-P F. Se tomaron de 0.5 a 2 mL de muestra en un matraz erlenmeyer. Se le adicionaron 10 mL de agua y 1 mL de H₂SO₄; enseguida se dejó enfriar y se aforó a 50 mL. A cada una de las muestras se les agregó 1 mL de H₂SO₄ concentrado, 5 mL de tartrato doble de K y Na, 5 mL de molibdato amónico al 4% y 1 mL de ácido ascórbico. Las muestras se dejaron en reposo durante 1 hora y se midió la absorbancia a 690 nm. Los valores se determinaron a partir de una curva de calibración de KH₂PO₄ en un intervalo de 0.2-42 mg/L. Para la solución patrón, se disolvieron 0.0574 g de KH₂PO₄ previamente secado en agua destilada y se diluyó a 100 mL.

5.4.7 Coliformes totales

Se utilizó medio de cultivo de doble capa con agar selectivo cromogénico (Hi Chrome™) y de agar soya tripticasa en la base. Se transfirieron 0.1 mL de la muestra a un vial con 0.9 mL de NaCl 0.85%; este procedimiento se realizó hasta la tercera dilución. A las cajas Petri, con el medio ya solidificado, se agregaron 0.1 mL de dilución, que se extendieron con una varilla de vidrio en toda la superficie de la caja. Después de 24 h de incubación a 35 ± 2°C, se contaron las colonias de color rojo (Coronel *et al.*, 2007). Las determinaciones se realizaron por triplicado.

6. Resultados y discusión

6.1 Caracterización fisicoquímica del CAG

La Tabla 6.1 muestra los datos obtenidos luego de la caracterización fisicoquímica del CAG. Cada una de las características se discutirá en los apartados siguientes.

Tabla 6.1 Características fisicoquímicas analizadas en el CAG

Parámetro	Resultado
% C	67.90
% H	6.45
Área superficial Langmuir (m ² /g)	1742.32
Área superficial BET (m ² /g)	1299.92
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.77
Radio de poro (nm)	2.39
Diámetro de poro (μm)	7-54

La Figura 6.1 muestra la microfotografía del CAG obtenida en el MEB, en la cual se pueden hacer aproximaciones del diámetro de poro del material con un rango de 7 a 54 μm.

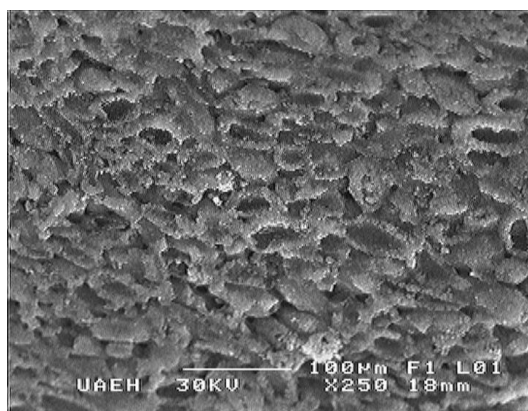


Figura 6.1 Microfotografía del CAG a un acercamiento de 250 veces

6.1.1 Análisis elemental

El porcentaje de carbono es un factor importante al momento de optimizar la producción de carbón activado (Binti, 2007). El CAG objeto de esta investigación presentó un mayor contenido de carbono comparado con otros estudios (Tabla 6.2) que utilizaron carbón de origen vegetal.

El alto contenido de carbono se atribuye a la fuente de obtención de los materiales. En el caso de la cáscara de coco, ésta presenta un elevado contenido de fibra soluble de tipo estructural, es decir carbohidratos, que podrían explicar la elevada proporción de carbono del material. Sin embargo, ésta es inferior a la reportada para el carbón de tipo bituminoso.

Tabla 6.2 Análisis elemental de CAG de diferentes fuentes

Origen del carbón activado	% de C	% de H	Referencia
Bituminoso	81.8	0.35	(Emad <i>et al.</i> , 2006)
Cáscara de coco	67.9	6.45	Este estudio
Cáscara de avellana	51.4	5.95	(Aygün <i>et al.</i> , 2003)
Hueso de albaricoque	50.5	6.03	(Aygün <i>et al.</i> , 2003)
Cáscara de almendra	50.3	6.05	(Aygün <i>et al.</i> , 2003)
Cáscara de nuez	49.0	5.75	(Aygün <i>et al.</i> , 2003)
Bambú	45.5	4.61	(Hirunpraditkoon <i>et al.</i> , 2011)
Rambután	38.8	3.87	(Mohd y Rasyidah, 2010)

6.1.2 Área superficial BET

El área superficial BET y el volumen de poro del CAG de la cáscara de coco fueron 1299.92 m²/g y 0.77 cm³/g, respectivamente. En la Tabla 6.3 se muestra una recopilación de los mismos parámetros reportados para diferentes fuentes de CAG. Se observa que el CAG utilizado en este estudio tiene un área superficial BET elevada comparada con las obtenidas por otros autores. Según Crittenden *et al.* (2005), el área superficial BET de un

carbón activado de buena porosidad se encuentra entre 400 y 1500 m²/g, y el material de este estudio se encuentra próximo al límite superior. Esto es positivo, ya que cuanto mayor sea el área superficial BET, mayor será la cantidad de material que puede ser adsorbido (Binti, 2007). No obstante, el área superficial BET del CAG de estudio es menor a la del material reportado por Yasin *et al.* (2007).

Tabla 6.3 Áreas superficiales BET y volúmenes de poro de CAG de diferentes fuentes

Origen del carbón activado	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen del poro (cm ³ /g)	Referencia
Bambú	1532.8	0.49	(Hirunpraditkoon <i>et al.</i> , 2011)
Cáscara de coco	1389.0	ND	(Yasin <i>et al.</i> , 2007)
Cáscara de coco	1299.9	0.77	Este estudio
Cáscara de coco	1118.0	0.62	(Wang <i>et al.</i> , 2004)
Cáscara de palma	1088.0	ND	(Zawani <i>et al.</i> , 2009)
Aserrín	1083.0	0.64	(Hameed <i>et al.</i> , 2007)
Rambután	988.2	0.6	(Mohd y Rasyidah, 2010)
Bituminoso	801.8	0.45	(Emad <i>et al.</i> , 2006)
Tallo de algodón	794.8	0.63	(Deng <i>et al.</i> , 2009)
Cáscara de avellana	793.0	ND	(Aygün <i>et al.</i> , 2003)
Hueso de albaricoque	783.0	ND	(Aygün <i>et al.</i> , 2003)
Cáscara de nuez	774.0	ND	(Aygün <i>et al.</i> , 2003)
Cáscara de almendra	736.0	ND	(Aygün <i>et al.</i> , 2003)
Grano de Café	640.0	0.95	(Naname <i>et al.</i> , 2005)

ND: No Determinado

Por otra parte, el volumen de poro limita el tamaño de las moléculas que pueden ser adsorbidas (Binti, 2007). Nuevamente, el CAG de este estudio tiene un valor cercano al valor máximo del rango mencionado por Crittenden *et al.* (2005) como típico de un carbón activado poroso (0.1 a 0.8 mL/g). Estos mismos autores establecen que, en función del adsorbato y de las condiciones fisicoquímicas del medio, esto puede traducirse en capacidades de adsorción (q_e) del orden de 0.2 g de adsorbato por gramo de material adsorbente.

6.1.3 Espectrofotometría FT-IR

Los espectros IR se asocian a las transiciones entre los diferentes niveles de energía vibracional. Estos niveles corresponden a vibraciones; por ejemplo, flexiones y otros movimientos complejos de las moléculas. La Tabla 6.4 resume las principales bandas encontradas en el espectro FT-IR obtenido para el CAG, así como los grupos funcionales que se les pueden asignar. En el Anexo 1 se presenta el espectro FT-IR correspondiente.

Se encontraron bandas de vibración de tensión O-H ($\approx 3432 \text{ cm}^{-1}$) y de vibración C-H (≈ 2921), asociadas a grupos funcionales orgánicos (*i.e.*, productos de oxidación secundarios que provienen de la degradación de carbohidratos) y agua, principalmente. El primer grupo también puede corresponder a grupos carboxilo, que representan sitios potenciales de adsorción de diferentes compuestos, tales como el AM utilizado en pruebas de adsorción (Li *et al.*, 2008).

Tabla 6.4 Principales características del espectro FT-IR del CAG

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Asignación de grupo funcional
3432	$\nu_{\text{O-H}}$
2921	$\nu_{\text{C-H}}$
1538	$\nu_{\text{C-C}}$
1033	$\delta_{\text{C-H}}$
685	$\delta_{\text{C-H}}$

6.2 Pruebas de adsorción por lote

6.2.1 Pruebas estáticas

Los resultados se ajustaron a la ecuación de Langmuir (Ecuación 2.2). El buen ajuste al modelo se puso en evidencia al graficar (C_e/q_e) contra C_e y obtener un coeficiente de correlación de 0.983 con una línea recta (Figura 6.2). Esto indica que la superficie del carbón activado es homogénea y que la adsorción se llevará a cabo mediante la formación de monocapas (Martín *et al.*, 2013).

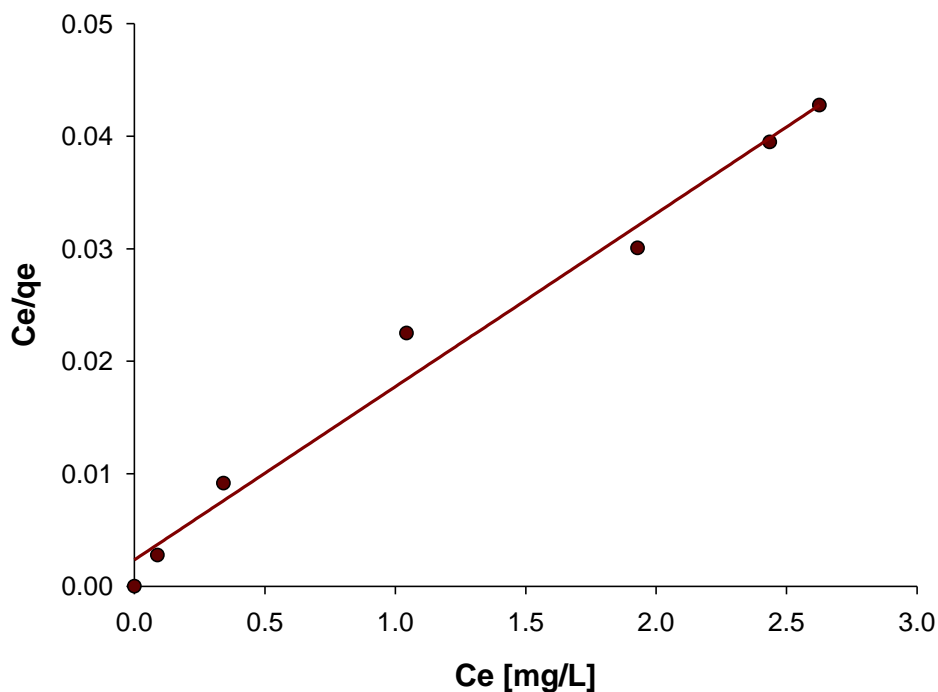


Figura 6.2 Linearización de la ecuación de Langmuir

A partir de la Ecuación 2.3 fue posible calcular los valores de q_{\max} (67.57 mg AM/g GAC) y b (4.11 L/mg). La Figura 6.3 muestra la isoterma correspondiente a la adsorción de AM al CAG, así como los resultados de la simulación con los parámetros determinados.

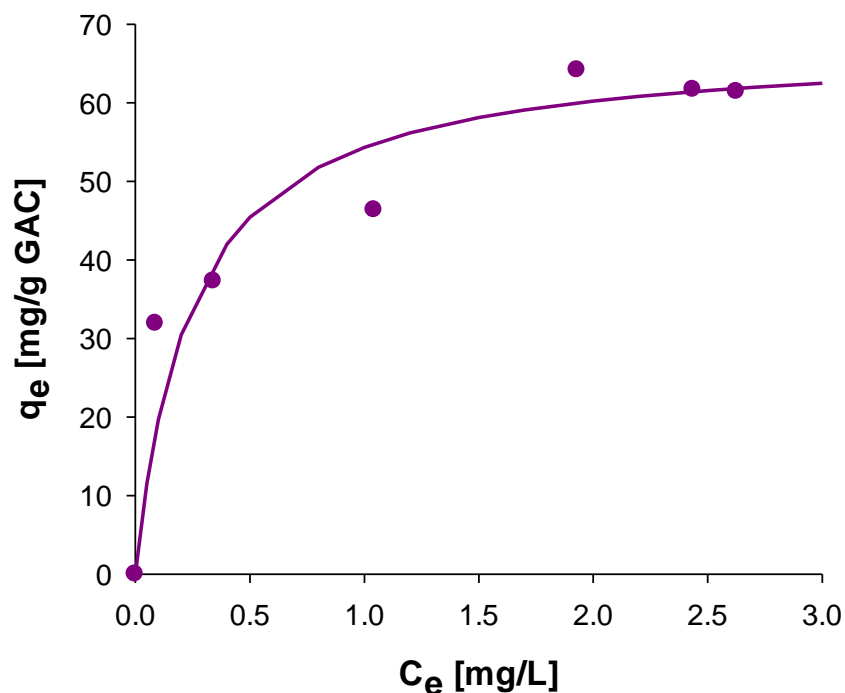


Figura 6.3 Isotherma de adsorción de AM al CAG. Los puntos representan los datos experimentales y la línea continua, los datos obtenidos por simulación de la ecuación de Langmuir

En otros estudios se reporta que algunos CAG presentan una mayor capacidad de adsorción para el AM; por ejemplo, algunos CAG elaborados a partir de sorgo, bagazo de caña, conchas de molusco, mijo y tallo de algodón presentan una q_{\max} de 662, 502, 500, 390 y 315.45 mg AM/g CAG, respectivamente (Tabla 6.5). Por tal motivo, es posible que en este estudio las pruebas estáticas de adsorción hayan subestimado la q_{\max} real del CAG, ya que sólo se emplearon concentraciones bajas de AM y éste es un factor que modifica los valores de las constantes de Langmuir (Kavitha *et al.*, 2007). Sin embargo, la q_{\max} obtenida es superior a la de otros CAG de origen vegetal, incluyendo a otro CAG preparado a partir de cáscara de coco y para el cual se reportó una mayor área superficial BET (Yasin *et al.*, 2007). Nuevamente, las variaciones observadas en las constantes de Langmuir pueden deberse a la cantidad de AM y de CAG empleadas en las pruebas de adsorción.

Tabla 6.5 Comparación de los valores de q_{\max} obtenidos por adsorción de AM con diferentes CAG

Origen del carbón activado	q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	Referencia
Sorgo	662.0	ND	(Lori <i>et al.</i> , 2008)
Bagazo de caña	502.0	ND	(Lori <i>et al.</i> , 2008)
Conchas de molusco	500.0	0.10	(Salomon <i>et al.</i> , 2013)
Mijo	390.0	ND	(Lori <i>et al.</i> , 2008)
Tallo de algodón	315.5	0.06	(Deng <i>et al.</i> , 2009)
Cáscara de coco	67.6	4.11	Este trabajo
Cáscara de plátano	48.0	2.79	(Martín <i>et al.</i> , 2013)
Cáscara de coco	45.9	1.70	(Yasin <i>et al.</i> , 2007)
Cáscara de avellana	8.8	0.05	(Aygün <i>et al.</i> , 2003)
Cáscara de nuez	5.3	0.42	(Senthil <i>et al.</i> , 2010)
Cáscara de nuez	4.1	0.83	(Aygün <i>et al.</i> , 2003)
Hueso de chabacano	3.5	1.21	(Aygün <i>et al.</i> , 2003)
Cáscara de almendra	1.3	13.60	(Aygün <i>et al.</i> , 2003)

6.2.2 Pruebas dinámicas

En la tabla 6.6 se muestra un resumen de las constantes del modelo de pseudo segundo orden que se calcularon para los ensayos de adsorción, así como los coeficientes de correlación que se obtuvieron al linearizar los datos según Ho y Chiang (2001). Los resultados no mostraron ninguna tendencia en los valores de k ; sin embargo, se encontró que el valor de la capacidad de adsorción de AM en el equilibrio (q_e) disminuye cuando se usa una mayor masa de CAG en el ensayo, como se muestra en la Figura 6.4. Esta observación concuerda con lo reportado por Vázquez-Rodríguez *et al.* (2012).

Así mismo, y en términos generales, a mayor masa de CAG el ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden es mejor. En la Tabla 6.6 se muestra que el coeficiente de correlación de Pearson (r^2) aumenta de 0.96 a 0.99 cuando la masa de CAG usada en los ensayos se incrementa de 53 a 226 mg. Esto puede deberse a que las masas pequeñas de CAG utilizadas en algunos ensayos no permitieron que el medio y el muestreo fueran

lo suficientemente homogéneos. Como los gránulos de CAG son relativamente grandes, el muestreo periódico que se realizó en esos ensayos modificó de modo no homogéneo la cantidad restante de CAG.

Tabla 6.6 Resumen de las constantes cinéticas calculadas

Masa CAG seco [mg]	k [g CAG/mg·h]	q _e [mg /g CAG]	r ²
53	0.046	14.81	0.96
61	0.321	7.08	0.98
86	0.076	9.74	0.97
117	0.101	7.21	0.97
122	0.294	4.34	0.98
142	0.247	5.90	0.98
173	0.164	5.18	0.97
226	0.421	4.21	0.99

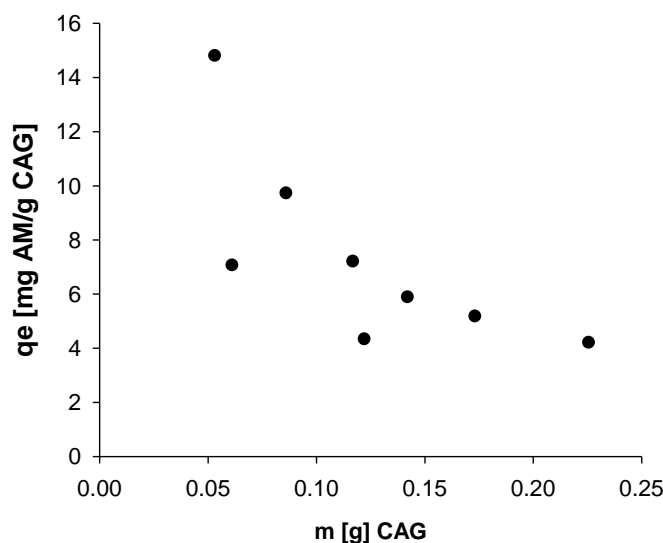


Figura 6.4 Efecto de la cantidad de CAG usada en los ensayos en los valores cinéticos determinados

La Tabla 6.7 muestra la comparación de los valores de q_e obtenidos por un modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de AM con diferentes CAG. Se observa que la q_e

obtenida en este estudio es menor a la reportada por Salomon *et al.* (2013), pero mayor a la que presentan Senthil *et al.* (2010). Como en las pruebas estáticas, las variaciones en los parámetros pueden estar asociadas a la cantidad de carbón y a la concentración de AM que se utilizaron en las pruebas.

Tabla 6.7 Valores de q_e obtenidos por adsorción de AM en diferentes CAG

Origen del carbón activado	q_e (mg/g)	K	Referencia
Conchas de molusco	454.5	0.001	(Salomon <i>et al.</i> , 2013)
Cáscara de plátano	16.9	1.450	(Martín <i>et al.</i> , 2013)
Cáscara de coco	14.8	0.046	Este estudio
Cáscara de nuez	4.8	0.021	(Senthil <i>et al.</i> , 2010)

Lo anterior se confirma con los ensayos dinámicos realizados con diferentes cantidades de CAG, así como con los resultados de la simulación del modelo de pseudo segundo orden. En la Figura 6.5 se muestra que, a mayor masa de CAG, el ajuste del modelo cinético es mejor.

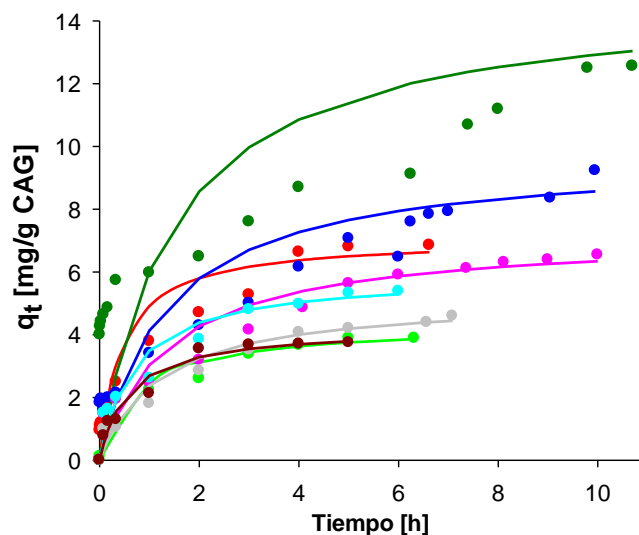


Figura 6.5 Capacidad de adsorción del AM en función de la cantidad de CAG (mg) usado en las pruebas: (●)53; (●)61; (●)86; (●)117; (●)122; (●)142; (●)173; (●)226.

Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas, los datos obtenidos por simulación del modelo de pseudo segundo orden

6.3 Pruebas de adsorción en columna

Se alimentó el agua de salida de los estanques de la Granja de Policultivo de Tezontepec de Aldama (§ 5.3.1) a una columna empacada con CAG para evaluar la remoción de diferentes parámetros (DQO, UV_{254} , NTK, $N-NH_4^+$, P-total y coliformes totales). A continuación se describen los resultados.

6.3.1 Caracterización del efluente acuícola

La Tabla 6.8 resume la caracterización fisicoquímica de los efluentes acuícolas que se usaron para alimentar a la columna de adsorción. En procesos como el que se utiliza en la Granja de Policultivo, la calidad del agua de los estanques varía conforme avanza el ciclo vital del lote de peces cultivados, y alcanza los niveles más altos de contaminación al momento de la extracción del lote. Sin embargo, los coeficientes de variación (CV, los cocientes de las desviaciones estándar y las medias de cada parámetro) de algunos parámetros fisicoquímicos fueron relativamente reducidos, como en el caso de la DQO y del NTK. En realidad, esta homogeneidad entre los resultados de las muestras de agua analizadas en este estudio y en otros realizados previamente por nuestro equipo de trabajo (Ramírez *et al.*, 2013a) se debe a que en cada muestreo se buscaba el tanque con la menor calidad del agua (*i.e.*, con los peces a punto de ser extraídos), para que el tratamiento con CAG se llevara a cabo con el agua en las peores condiciones posibles.

Los resultados obtenidos para DQO, NTK y coliformes totales en los tres muestreos realizados son similares a los obtenidos previamente en el mismo sitio por Ramírez *et al.* (2013a), quienes reportaron valores medios de 208.2, 400.5 y 1.0×10^3 UFC/mL, respectivamente. Las concentraciones elevadas de DQO y NTK pueden asociarse a la presencia de materia fecal producida por los peces, al alimento no ingerido e incluso a animales muertos localizados en el fondo de los estanques, mientras que la presencia de coliformes se ha relacionado con la densidad de peces en el estanque y con la estación del año (Davis *et al.*, 1995).

Tabla 6.8 Calidad del agua de alimentación usada en las pruebas continuas de adsorción

Parámetro	Primer muestreo	Segundo muestreo	Tercer muestreo	Promedio	Coefficiente de variación ^A
pH	8.4	8.4	8.4	8.4	0
DQO [mg/L]	226.7	206.7	227.0	220.1	5.3
UV ₂₅₄	0.477	0.391	0.324	0.397	19.3
NTK [mg/L]	406.0	386.0	392.0	394.7	2.6
N-NH ₄ ⁺ [mg/L]	0.93	0.24	0.33	0.5	75
P-total [mg/L]	11.4	< LOD ^B	< LOD ^B	-	-
Coliformes totales [UFC/mL]	1·10 ³	2.9·10 ³	1.7·10 ³	1.87·10 ³	51.4

^A Se calcula dividiendo el promedio entre la desviación estándar y multiplicando por 100.

^B Valores menores del límite de detección (LOD= 1.541 mg-P/L).

La DQO no es un parámetro contemplado por la NOM-001-SEMARNAT-1996 para las descargas a los cuerpos de aguas nacionales, y en este trabajo no se analizó la DBO₅, que sí lo es. Sin embargo, en un estudio previo (Ramírez *et al.*, 2013a), se estableció que la relación DBO₅/DQO del efluente de estudio era 0.228. Como este indicador de biodegradabilidad suele ser constante para un mismo tipo de agua, se puede estimar la DBO₅ del agua en 50.1 mg/L a partir del valor medido de DQO. Este valor es inferior al límite máximo permisible (LMP) establecido por la norma mencionada, a saber, 150 mg/L. Lo mismo ocurre con el fósforo total: el mayor valor que se midió (11.4 mg/L) es inferior al LMP (20 mg/L).

En el caso particular del NTK, este parámetro sobrepasa el LMP establecido por la NOM-001-SEMARNAT-1996 para descargas a ríos con calidad apta para riego, cuyo valor es de 40 mg/L. Por lo tanto, estos efluentes deben recibir algún tratamiento antes de ser descargados, y el tratamiento biológico (*e.g.*, por humedales o biofiltros) es la mejor opción. Sin embargo, es necesario considerar que los efluentes acuícolas analizados presentan concentraciones de nitrógeno desproporcionadamente elevadas en relación con el contenido de carbono. Para ello se debe recurrir a una fuente adicional de carbono que ayude a aumentar la relación C:N (Ramírez *et al.*, 2013a). Esto es necesario si se

busca un crecimiento balanceado de la biomasa que reducirá las concentraciones de C y N por vía biológica.

La presencia de coliformes totales en aguas residuales de la acuicultura se ha relacionado con la densidad de crecimiento de la cosecha y su etapa de crecimiento (Ramírez *et al.*, 2013a). A pesar de que la presencia de coliformes no se incluye como indicador de calidad en las guías de reúso de agua en la acuicultura, algunos autores sugieren que existe el riesgo de penetración en los músculos de peces cuando la concentración de coliformes excede los 5×10^4 UFC/mL (Shireman y Cichra 1994). Por lo tanto, el tratamiento al que se sometan los efluentes debería también disminuir la carga microbiana.

La absorbancia UV a 254 nm se debe a la presencia de diversos compuestos no biodegradables, tales como algunos xenobióticos, pero en particular de sustancias húmicas o de compuestos aromáticos (Wu *et al.*, 2011). Aunque los valores de UV_{254} suelen estar muy correlacionados con los de DQO (Wu *et al.*, 2011), en este trabajo variaron más los primeros (CV = 19.3%) que los segundos (CV = 5.3%).

Para evaluar la existencia de diferencias significativas entre los tres muestreos, se realizó un ANOVA a un nivel de confianza del 95%. En la Tabla 6.9 se observa que la $F_{cal} < F_{crit}$, lo que significa que los resultados de los tres muestreos no difieren significativamente.

Tabla 6.9 ANOVA de los resultados de los muestreos

Fuente de variación	SC	GL	CM	F_{cal}	F_{crit}
Entre muestreos	250201.09	2	125100.54	0.23	3.55
Entre parámetros	9994156.98	18	555230.94		
Total	10244358.07	20			

SC: Suma de cuadrados; GL: grados de libertad; CM: Cuadrados medios

Resultados y discusión

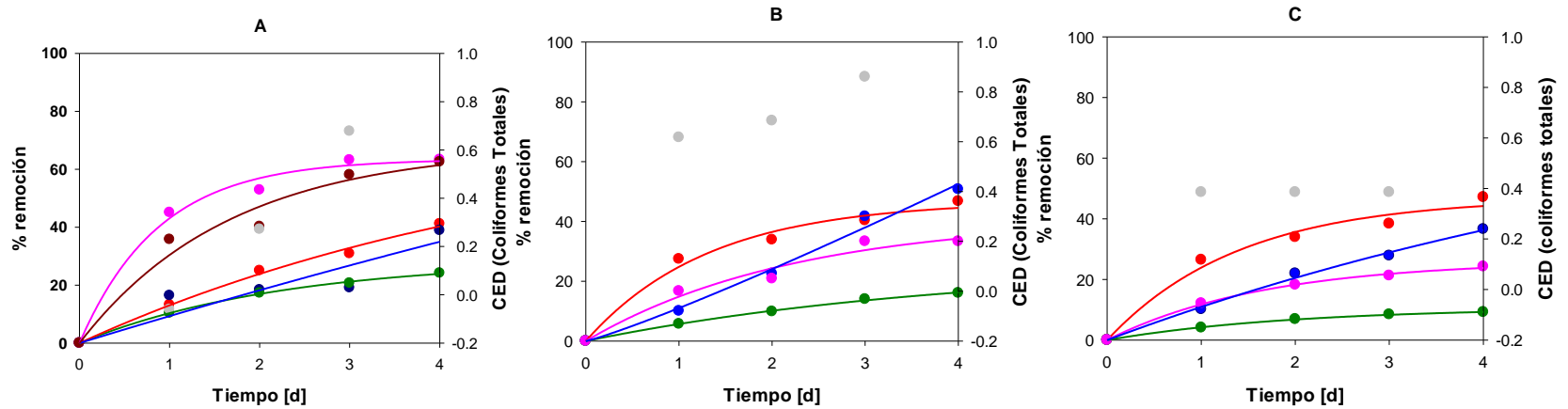


Figura 6.6 Remoción de contaminantes del agua residual acuícola en pruebas dinámicas de adsorción alimentadas con diferentes caudales (Q): A) Q= 5.5 mL/min; B) Q= 8.25 mL/min; C) Q= 15.01 mL/min.

(●) DQO; (●) UV₂₅₄; (●) NTK; (●) N-NH₄⁺; (●) P-total; (●) CED

6.3.2 Adsorción de contaminantes en las pruebas en columna

Las pruebas en columna se llevaron a cabo según se describe en la sección 5.3. Se estudiaron tres diferentes Q de alimentación y se calculó el porcentaje de remoción de contaminantes a lo largo de cuatro días, así como la CED de los coliformes totales (§ 5.3.2.2). Los resultados se muestran en la Figura 6.6. Así mismo, se muestran los datos obtenidos por ajuste de los datos a un modelo de aumento exponencial a un máximo (§ 5.3.2.1).

El modelo antes mencionado permitió describir adecuadamente el comportamiento de los diferentes contaminantes en la columna durante la prueba, ya que se obtuvieron coeficientes de correlación elevados. Estos oscilaron entre 0.967 y 0.999 para todos los contaminantes, a excepción de la UV₂₅₄, para la cual se calculó un coeficiente de correlación de 0.8362 con el modelo de aumento exponencial a un máximo.

En la Figura 6.6A se observa que las remociones de N-NH₄⁺ y el P-total tuvieron tendencias semejantes y con eficiencias elevadas, de aproximadamente el 60%. En cuanto a la DQO y la UV₂₅₄, mostraron tendencias similares de remoción, de alrededor 40%. Esto confirma la correlación encontrada por otros autores para estos dos parámetros (Wu *et al.*, 2011), y nos permite asociar la DQO medida en el efluente a materia orgánica no biodegradable. El menor nivel de remoción en la columna se observó con el NTK, ya que al término del estudio solo se eliminó el 26% de la concentración inicial en el agua de entrada.

En cuanto a la remoción microbiana, la CED del CAG fue negativa el primer día, pero aumentó hasta alcanzar un valor de 0.68 al término del tercer día (equivalente a una eliminación del 79% de los coliformes totales presentes en el agua de entrada). Una posible explicación del comportamiento mostrado en la Figura 6.6A es que con el paso de los días se fue desarrollando una biopelícula que modificó el mecanismo de remoción de los contaminantes. Así, luego del arranque de la columna, estos se removieron principalmente por adsorción sobre el CAG, pero al transcurrir el tiempo los microorganismos empezaron a competir con los contaminantes por sitios de adhesión. Los mecanismos por los cuales los microorganismos se adhieren al CAG son fuerzas electrostáticas y de Van der Waals a cortas y largas distancias, respectivamente (Hijnen *et al.*, 2010).

Cuando el Q de alimentación aumentó a 8.25 mL/min (Figura 6.6B), se obtuvieron remociones de 47 y 51% para la DQO y la UV₂₅₄, respectivamente, que no fueron muy distintas a las obtenidas con un Q de 5.5 mL/min. El efecto del aumento del caudal de alimentación fue más marcado para las remociones de NTK y N-NH₄⁺, ya que en ambos casos se obtuvieron eficiencias de descontaminación inferiores. Respecto a la remoción microbiana, la CED del CAG alcanzó un valor de 0.86 al tercer día (equivalente a una eliminación del 86% de los coliformes totales en el agua de entrada).

La explicación de la menor remoción de los contaminantes podría ser que el menor tiempo de residencia de la segunda serie de experimentos (TRLV=41.9 min) limitó la adsorción de los contaminantes al CAG. Los coliformes totales no siguieron esta tendencia; a pesar de que el TRLV disminuyó, la CED aumentó (de 0.68 a 0.86) de la primera a la segunda serie de experimentos. No obstante, hay que señalar que la carga microbiana inicial es mayor en la primera prueba, lo que quizás influyó en la CED. Es necesario señalar también que las CED medidas al tercer día con los dos primeros caudales fueron superiores a la medida (0.4) en un estudio previo y correspondiente sólo a la eliminación de *Escherichia coli* en un filtro de CAG nuevo y con un tiempo de contacto de 12 minutos (Hijnen *et al.*, 2010).

En la gráfica 6.6C se muestra la progresión de la eliminación de contaminantes con el mayor flujo de alimentación (*i.e.*, con el menor TRLV). La remoción de DQO es casi igual que la mostrada en la Figura 6.6B (aproximadamente 47%). En lo concerniente a UV₂₅₄, N-NH₄⁺ y NTK, se alcanzaron eliminaciones de 36, 24 y 9%, respectivamente. La mayor CED (0.38) de esta serie de experimentos se obtuvo luego del primer día y se mantuvo constante los dos días siguientes, indicando que se alcanzó un equilibrio en la eliminación microbiana (equivalente al 56%).

De la Figura 6.6 se puede concluir que la mejor eficiencia de remoción de contaminantes (principalmente en N-NH₄⁺ y el P-total) se logra con el menor Q, correspondiente a un TRLV de 62.4 minutos. Por consiguiente, el CAG es una buena opción para disminuir el potencial de eutrofización de los efluentes acuícolas. En un estudio que buscó comparar la capacidad de adsorción de ortofosfatos sobre tres materiales (CAG, zeolita y ceramisita), se concluyó que el CAG era la mejor opción, puesto que la concentración inicial disminuyó en un 83% en pruebas por lote estáticas (Wang *et al.*, 2010).

Si se tomara como base la operación de la columna con el mayor TRLV (Figura 6.6A), a partir del cuarto día de operación se tendrían los siguientes valores en el agua de salida: DBO₅ (estimada a partir de la DQO, § 6.3.1): 30.4 mg/L; NTK: 308 mg/L; P total: 4.27 mg/L. La DBO₅ y el P total cumplen con los LMP de la NOM-001-SEMARNAT-1996, pero esto ya ocurría con el agua bruta de alimentación a la columna. El efluente acuícola sobrepasaba sólo el LMP correspondiente al NTK, pero incluso después de pasar por la columna de CAG la concentración de este contaminante supera al LMP. De hecho, la adsorbabilidad del NTK sobre CAG se reporta como mediocre en la bibliografía. En un estudio que estimó la adsorción del NTK y la DQO de agua residual de un rastro sobre CAG, se obtuvieron capacidades de adsorción máximas de 48 y 915 mg/g, respectivamente (Sirianuntapiboon y Manoonpong, 2001). Esta reducida adsorbabilidad del NTK sobre el CAG concuerda con la baja remoción observada en la columna.

Por lo tanto, aún es necesario poner en marcha un proceso biológico que permita la remoción total del nitrógeno del agua y posteriormente la descarga o reúso de ésta. La conjunción en un biofiltro de un proceso nitrificante/desnitrificante con la acción adsorbente del CAG podría remover de manera mucho más significativa los contaminantes del efluente acuícola, de modo que cumpliera con los parámetros establecidos por la normatividad mexicana vigente e incluso con los estrictos requisitos del agua de entrada a un proceso piscícola.

7. Conclusiones y perspectivas

La caracterización fisicoquímica del CAG obtenido a partir de cáscara de coco indicó que la capacidad de adsorción es elevada en términos de área superficial BET y volumen de poro, en comparación con otros materiales. El análisis IR mostró bandas asociadas a grupos funcionales orgánicos (*i.e.*, productos de oxidación secundarios que provienen de la degradación de carbohidratos) y agua. Estos grupos funcionales representan sitios potenciales de adsorción de diferentes compuestos, como el azul de metileno utilizado en pruebas de adsorción.

El CAG mostró una capacidad de adsorción menor a la reportada en la bibliografía para el azul de metileno en las pruebas por lote (estáticas y dinámicas). Sin embargo, en pruebas continuas en una columna alimentada con el efluente acuícola y empacada con CAG, disminuyeron significativamente los contenidos de N-NH_4^+ , P-total y coliformes totales. Las concentraciones de DQO y UV_{254} se redujeron en menor proporción. Sin embargo, aún es necesario implementar un sistema de tratamiento biológico para la remoción total del NTK del agua que permita su descarga al medio acuático o bien su reúso en el proceso productivo.

Se comprobó que usar una columna de adsorción empacada con CAG elaborado a partir de cáscara de coco permite disminuir las concentraciones de algunos contaminantes producidos por la industria acuícola. Sin embargo, es necesario optimizar el TRLV con la finalidad de lograr la mayor remoción posible.

La caracterización de los efluentes acuícolas mostró un desbalance en la relación C:N; por lo que es necesario usar una fuente de carbono exógeno para lograr la remoción del NTK. Un sistema de tratamiento biológico basado en filtros que realicen el proceso de nitrificación/desnitrificación podría ser la mejor opción. Para lo anterior, es necesario obtener consorcios nitritantes, nitratantes y desnitrificantes, que se usarían luego para formar biopelículas adheridas al CAG. El último paso sería la validación del biofiltro empacado mediante el análisis de la remoción de los contaminantes de interés.

8. Referencias

- Abechi, E.S.; Gimba C.E.; Uzairu A.; Kagbu J.A. (2011) "Kinetics of adsorption of methylene blue onto activated carbon prepared from palm kernel shell". *Archives of Applied Science Research*. Vol. 3, pp. 154-164.
- APHA (1989) "Standard methods for the examination of water". 17th edition. *American Public Health Association*. Baltimore.
- Aygün, A.; Yenisoy, K.S.; Duman, I. (2003) "Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties". *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 66, pp. 189–195.
- Binti, J.N. (2007) "The production and characterization of activated carbon using local agricultural waste through chemical activation process". *Tesis de maestría*. University Malaysia Pahang, pp. 11-22.
- Boyd, C.E.; Massaut, L. (1999) "Risks associated with the use of chemicals in pond aquaculture". *Aquacultural Engineering*. Vol. 20, pp. 113-132.
- Cardot, C. (1999) "Adsorption sur charbon actif". En: "Les traitements de l'eau - Procédés physicochimiques et biologiques". Ellipses, París, pp. 89-97.
- Carriazo, G.J.; Saavedra, J.M.; Molina, F.M. (2010) "Propiedades adsorptivas de un carbón activado y determinación de la ecuación de Langmuir empleando materiales de bajo costo". *Educación química*. Vol. 3, pp. 224-229.
- CONAGUA (2008) "La demanda de aguas nacionales en México 2002-2007". *Reporte económico de administración del agua*. Comisión Nacional de Agua. México.
- CONAPESCA (2011) "Genera acuicultura más de 30 mil empleos: Conapesca". *Historial de prensa*. Comisión Nacional de Acuicultura y Pesca. México.
- Coronel, O.C. (2007) "Justificación del empleo de nuevos indicadores biológicos en la relación con la calidad de agua". *Tesis doctoral*. Universidad Politécnica de Madrid, p. 100.
- Crab, R.; Avnimelech, Y.; Defoirdt, T.; Bossier, P.; Verstraete, W. (2007) "Nitrogen removal techniques in aquaculture for a sustainable production". *Aquaculture*. Vol. 270(1), pp. 1-14.
- Crittenden, C.J; Trussell, R.R; Mano, W.D; Howe, K.J; Tchobanoglous, G. (2005) "Water treatment principles and desing". *John Wiley & Sons*, 2ª edición, pp. 1245-1258.
- Davis, E.M.; Mathewson, J.J.; de la Cruz, A.T. (1995) "Growth of indicator bacteria in a flow-through aquaculture facility". *Water Research*. Vol. 29, pp. 2591-2593.

- Deng, H.; Le, Y.; Guanghui, T.; Jiulei, D. (2009) "Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation— Application in methylene blue adsorption from aqueous solution". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 166, pp. 1514-1521.
- Emad, N.Q.; Stephen, J.A.; Gavin, M.W. (2006) "Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 124, pp. 103-110.
- Emine, A.; Aylin, A.; Yoldas S. (2013) "Using of activated carbon produced from spent tea leaves for the removal of malachite green from aqueous solution". *Ecological Engineering*. Vol. 52, pp.19-27.
- EPA (2005) "Environmental impacts from aquaculture facilities". *Environmental Protection Agency*. Washington D.C. pp. 7-2.
- FAO (2012) "El estado mundial de la pesca y la acuicultura 2012". *Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación*.
- Fombuena, M.; Valentín, A. (2010) "Manual del carbón activo". *Aguapedia*. Universidad de Sevilla. pp. 1-89.
- Garg, V.K.; Moirangthem A.; Rakesh K.; Renuka G. (2004) "Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste". *Dyes and Pigments*. Vol. 63, pp. 243-250.
- Hameed, B.H.; Ahmad, A.L.; Latiff, K.N.A. (2007) "Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust". *Dyes and Pigments*. Vol. 75, pp. 143-149.
- Hatt, J.W.; Germain, E.; Judd, S.J. (2013) "Granular activated carbon for removal of organic matter and turbidity from secondary wastewater". *Water Science & Technology*. Vol. 67, pp. 846-853.
- Hijnen, W.A.M.; Suylen, G.M.H.; Bahlman, J.A.; Brouwer-Hanzens, A.; Medema, G.J. (2010) "GAC adsorption filters as barriers for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water treatment". *Water Research*. Vol. 44, pp. 1224-1234.
- Hirunpraditkoon, S.; Tunthong, N.; Ruangchai, A.; Nuithitikul, K. (2011) "Adsorption Capacities of Activated Carbons Prepared from Bamboo by KOH Activation". *Engineering and Technology*. Vol. 54, pp. 711-715.

- Ho, Y.S.; Chiang, C.C. (2001) "Sorption Studies of Acid Dye by Mixed Sorbents". *Manufactured in The Netherlands*. Vol. 7, pp. 139-147.
- Kannan, N.; Mariappan, M.S.; (2001) "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study". *Dyes and Pigments*. Vol. 51, pp. 25-40.
- Kavitha, D.; Namasivayam, C. (2007) "Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon". *Bioresource Technology*. Vol. 98, pp. 14-21.
- Kolodziej, E.P.; Harter T.; Sedlak D.L. (2004) "Dairy wastewater, aquaculture and spawning fish as sources of steroid hormones in the aquatic environment". *Environmental Science and Technology*. Vol. 38, pp. 6377-6384.
- Li, Y.; Zhang, J.; Zhang, C.; Wang, L.; Zhang, Bo. (2008) "Biosorption of methylene blue from aqueous solution by softstem bulrush (*Scirpus tabernaemontani* Gmel.)". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 83, pp. 1639–1647.
- Lori, J.A.; Lawal, A.O.; Ekivanem, E.J. (2008) "Adsorption characteristics of active carbons from pyrolysis of bagasse, sorghum and millet straws in ortho phosphoric acid". *Journal of Environmental Science and Technology*. Vol. 1, pp. 124-134.
- Lozano, H.G.; (2006) "Síntesis y caracterización de catalizadores de NiO-MoO₃ soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ para la eliminación de compuestos azufrados contenidos en diésel". *Tesis de licenciatura*. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. p. 34.
- Martín, G.M.A.; Susial, P.; Pérez, P.J.; Doña, R.J.M. (2013) "Preparation of activated carbón from banana leaves by chemical activation with phosphoric acid. Adsorption of methylene blue". *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 12, pp. 177-190.
- Martín, M.J.; Serra, E.; Ros, A.; Balaguer, M.D.; Rigola, M. (2004) "Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC)". *Treatment Carbon*. Vol. 42, pp. 1389-1394.
- Martínez, L.R.; Martínez, M.; Cortés, E. (2009) "Camaronicultura mexicana y mundial: ¿Actividad sustentable o industria contaminante?". *Revista internacional de contaminación ambiental*, Vol. 25, pp. 181-196.
- Martins, C.I.M.; Eding, E.H.; Verdegem, M.C.J.; Heinsbroek, L.T.N.; Schneider, O.; Blancheton, J.P.; Roque d'Orbcastel, E.; Verreth, J.A.J. (2010) "New developments in recirculating aquaculture systems in Europe: A perspective on environmental sustainability". *Aquacultural Engineering*. Vol. 43, pp. 83-93.

- Matilainen, A.; Gjessing, E. T.; Lahtinen, T.; Hed, L.; Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. (2011) "An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment". *Chemosphere*. Vol. 83, pp. 1431-1442.
- Mendoza, E.L.; Stephenson, T. (1999) "A review of biological aerated filters (BAFs) for wastewater treatment". *Environmental Engineering Science*. Vol.16, pp. 201-216.
- Mohd, A.A.; Rasyidah, A. (2010) "Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 171, pp. 510-516.
- Naname, A.; Mekarzia, A.; Benrachedi, K.; Belhaneche, B.N.; Hella, A. (2005) "Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 ". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 119, pp. 189-194.
- Neori, A.; Chopin, T.; Troell, M.; Buschmann, A.H.; Kraemer, G.P.; Halling, C.; Shpigel, M.; Yarish, C. (2004) "Integrated aquaculture: rationale, evolution and state of the art emphasizing seaweed biofiltration in modern mariculture". *Aquaculture*. Vol. 231, pp. 361-391.
- Pillay, T.V.R. (1992) "Aquaculture and the Environment". *Editorial Blackwell Publishing Ltd*. 2ª edición, pp. 11-17.
- Poddar, M.; Nair, B.A.N.; Mahindrakar, A.B. (2013) "A Review on the Use of Rapid Small Scale Column Test (RSSCT) on Predicting Adsorption of Various Contaminants". *Toxicology and Food Technology*. Vol. 3, pp. 77-85.
- Ramírez, G.J.; Beltrán, H.R.; Coronel, O.C.; Contreras, L.E.; Quezada, C.M.; Vázquez, R.G.A. (2013a) "Characterization of aquaculture effluents for in situ treatment and reuse". *Memorias del XXXIV Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)*, Mazatlán, Sin., pp. 536-541
- Ramírez, G.J.; Beltrán, H.R.; Coronel, O.C.; Contreras, L.E.; Quezada, C.M.; Vázquez, R.G.A. (2013b) "Recirculating systems for pollution prevention in aquaculture facilities". *Journal of Water Resource and Protection*. Vol. 5, pp. 5-9.
- Raposo, F.; De La Rubia, M.A.; Borja, R. (2008) "Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch

- mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 165, pp. 291-299.
- Reungoat, J.; Escher, B. I.; Macova, M.; Keller, J. (2011) "Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity". *Water Research*. Vol. 45, pp. 2751-2762.
- Sabir, H.; Hamidi A.A.; Mohamed H.I.; Mohd N.A.; Faridah A.H.A. (2006) "Physico-chemical method for ammonia removal from synthetic wastewater using limestone and GAC in batch and column studies". *Bioresource Technology*. Vol. 98, pp. 874-880.
- SAGARPA (2011) "Anuario estadístico de acuicultura y pesca 2011". *Registro y Estadística Pesquera y Acuicola*. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. México.
- Salomon, B.O.; Abideen, A.I.; Chijioke, A.J.; Oluwaseun, F.E. (2013) "Adsorption of methylene blue onto activated carbon derived from periwinkle shells: kinetics and equilibrium studies". *Chemistry and Ecology*. Vol. 24, pp. 285-295.
- Senthil, K.P.; Abhinaya, V.R.; Gayathri, L.K.; Arthi, V; Pavithra, L.; Sathyaselvabala, V; Dinesh K.S.; Sivanesan, S. (2010) "Adsorption of Methylene Blue Dye From Aqueous Solution by Agricultural Waste: Equilibrium, Thermodynamics, Kinetics, Mechanism and Process Design". *Colloid Journal*. Vol. 73, pp. 651-661.
- Shireman, J.V.; Cichra, C.E. (1994) "Evaluation of aquaculture effluents". *Aquaculture*. Vol. 123, pp. 55-68.
- Sirianuntapiboon, S.; Manoonpong, K. (2001) "Application of Granular Activated Carbon-Sequencing Batch Reactor (GAC-SBR) System for Treating Wastewater from slaughterhouse". *Thammasat International Journal of Science and Technology*. Vol. 6, pp. 16-25.
- Snyder, S.A.; Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Sedlak, D.L. (2003) "Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry". *Environmental Engineering Science*. Vol. 20, pp. 449-469.
- Stoquart, C.; Servais, P.; Bérubé, P. R.; Barbeau, B. (2012) "Hybrid membrane processes using activated carbon treatment for drinking water: a review". *Journal of Membrane Science*. Vol. 411, pp. 1-12.
- Urano, K.; Tachikawa, H. (1991) "Process Development for Removal and Recovery of Phosphorus from Wastewater by a New Adsorbent. 2. Adsorption Rates and

- Breakthrough Curves". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 30, pp. 1897-1899.
- Vázquez-Rodríguez, G.A.; Maily, J.; Stoquart, C.; Barbeau, B. (2012) "Adsorption capacity of biological powdered activated carbon in a hybrid membrane process for drinking water treatment". *Memorias del XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la Asociación Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)*, San José del Cabo, B.C.S., pp. 1211-1216.
- Wang, J.; Zhang, Y.; Feng, C.; Wang, H.; Wang, L. (2010) "Adsorption capacity comparison among three filter media for phosphorus". *4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE)*. IEEE, pp. 1-4.
- Wang, S.; Zhu, Z.H.; Coomes, A.; Haghseresht, F.; Lu, G.Q. (2004) "The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and adsorption of methylene blue from wastewater". *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 284, pp. 440-446.
- Wu, Y.; He, J.; Hu, Z.; Yang, L.; Zhang, N. (2011) "Removal of UV 254 nm matter and nutrients from a photobioreactor-wetland system". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 194, pp. 1-6.
- Yasin, Y.; Sobir, H.M.; Hj, F.A. (2007) "Adsorption of methylene blue onto treated activated carbon". *The Malaysian Journal of Analytical Science*. Vol. 11, pp. 400-406.
- Yener, J.; Kopac, T.; Dogu, G.; Dogu, T. (2008) "Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 144, pp. 400-406.
- Zawani, Z.; Luqman, C.A.; Choong, T.S.Y. (2009) "Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies: Adsorption of Remazol Black 5 on the Palm Kernel Shell Activated Carbon (PKS-AC)". *European Journal of Scientific Research*. Vol. 37, pp. 67-76.

Anexo 1

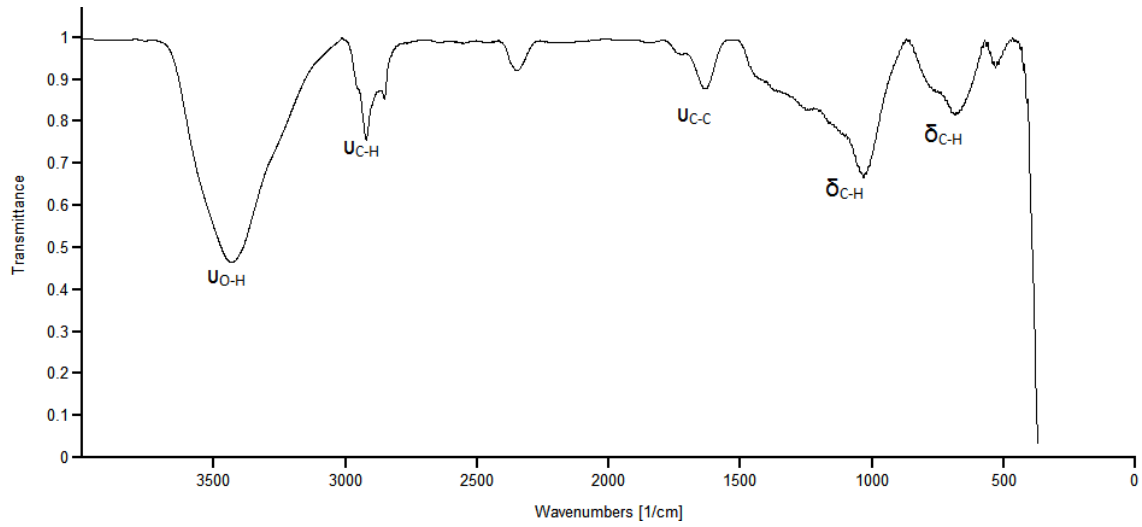


Figura A.1 Espectro FT-IR determinado para el CAG