



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

*TRATAMIENTO COMBINADO ELECTROCOAGULACIÓN –
ELECTROOXIDACIÓN DE AGUAS RESIDUALES OLEOSAS
PROVENIENTES DE SERVICIOS DE LAVADO Y ENGRASADO*

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

P R E S E N T A:

M. EN C. A. HUMBERTO RUBÍ JUÁREZ

DIRIGIDA POR:

DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ

DRA. IVONNE LINARES HERNÁNDEZ

DR. CHEIKH FALL



TOLUCA, MÉXICO. MARZO DEL 2016

El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Química Ambiental del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, bajo la dirección del Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz, la Dra. Ivonne Linares Hernández y el Dr. Cheikh Fall. La subvención necesaria esta comprendida dentro del proyecto con clave 153828 registrado en CONACyT.

Este trabajo de investigación fue registrado con el título “Tratamiento combinado electrocoagulación–electrooxidación de aguas residuales oleosas provenientes de servicios de lavado y engrasado” con el número DCAAM–0714 ante la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados (SIEA).

El proyecto se adscribe en la línea de Generación y Aplicación del Conocimiento (LGAC), Prevención, Control y Efectos de la Contaminación Ambiental, del área de Calidad Ambiental del Programa de Doctorado en Ciencias Ambientales en la Universidad Autónoma del Estado de México.

DEDICATORIA

A Dios:

por ser él quien
administra nuestras vidas.

A mis padres

Humberto Rubí Díaz

Ma. Guadalupe Juárez Pérez

por su apoyo incondicional
todos estos años

¿Para qué le sirven los bigotes al gato?

Arturo Juárez Brito

1917 – 1970

AGRADECIMIENTOS

**AGRADEZCO AL DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DIAZ POR EL
ASESORAMIENTO BRINDADO EN EL DESARROLLO Y CULMINACIÓN DE
ESTE TRABAJO
!!!GRACIAS!!!**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

por la beca económica otorgada durante el periodo que comprende los estudios de doctorado y la beca mixta para una estancia en el extranjero. Registro CVU 104736.

A la Universidad Autónoma del Estado de México

por la beca movilidad estudiantil de estudios avanzados para una estancia académica.

A los propietarios de los talleres de lavado y engrasado

porque sin su cooperación y facilidades otorgadas no hubiera sido posible ésta investigación

ABREVIATURAS

EDDB	Electrodos de diamante dopados con boro
DQO	Demanda química de oxígeno
DQO _S	Demanda química de oxígeno soluble
DQO _T	Demanda química de oxígeno total
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno
COD	Carbono orgánico disuelto
NTK	Nitrógeno total Keldahl
G&A	Grasas y aceites
SAAM	Sustancias activas al azul de metileno
STT	Sólidos totales totales
SST	Sólidos suspendidos totales
SDT	Sólidos disueltos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
SSF	Sólidos suspendidos fijos
SDV	Sólidos disueltos volátiles
SDF	Sólidos disueltos fijos
A.P.I.	American Petroleum Institute
D.O.F.	Diario Oficial de la Federación
Susc	Muestra de la prueba de susceptibilidad
S.D.	Desviación estándar
UAEM	Universidad Autónoma del Estado de México
EDX	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
SEM	Microscopía electrónica de barrido

PDEM	Porcentaje de desviación estándar de Marquardt
R ²	Coefficiente de determinación

ÍNDICE

RESUMEN	12
ABSTRACT	14
INTRODUCCIÓN	16
CAPITULO I ANTECEDENTES	
1.1 Aguas residuales en los servicios de lavado y engrasado	21
1.2 Impacto ambiental de las aguas residuales oleosas	22
1.3 Procesos de oxidación avanzada	24
1.3.1 Electrooxidación	25
1.3.1.1 Investigaciones sobre electrooxidación	26
1.3.1.2 Electrooxidación con electrodos de diamante dopado con boro	27
1.3.1.3 Electrooxidación en aguas residuales oleosas	28
1.4 Electrocoagulación	29
1.4.1 Investigaciones sobre electrocoagulación	30
1.4.2 Electrocoagulación en aguas residuales oleosas	30
1.5 Tratamientos combinados	31
1.5.1 Acoplamiento electrocoagulación con adsorción	31
1.6 Modelos de isotermas de equilibrio de adsorción y cinéticos de adsorción	38
1.6.1 Concepto de adsorción	38
1.6.2 Modelos de isotermas de adsorción	39
1.6.3 Modelos cinéticos de adsorción	39
CAPÍTULO II HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	
2.1 Hipótesis	42
2.2 Objetivo general	42
2.2.1 Objetivos específicos	42
CAPÍTULO III METODOLOGÍA	
3.1 Plan experimental	45

3.2 Materiales y métodos	46
3.2.1 Muestreo	46
3.2.2 Presedimentación del agua residual	46
3.2.2.1 Adaptación al método original del A.P.I.	47
3.2.3 Tratamientos electroquímicos	47
3.2.4 Ensayos de sedimentación	49
3.2.5 Caracterización del lodo con SEM y EDX	50
3.2.6 Carbón activado granular	50
3.2.7 Adsorción en lote (batch)	50
3.2.7.1 Modelos de isothermas y cinéticos de adsorción	51
3.2.8 Métodos de análisis	52

CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN GENERAL

4.1 Artículo 1 (publicado)	
A combined electrocoagulation–electrooxidation process for carwash wastewater reclamation	54
4.2 Artículo 2 (enviado)	
Adsorption-assisted electrocoagulation of real car wash wastewater with equilibrium and kinetic studies	69
4.3 Primer artículo	110
4.3.1 Costos de operación en la electrocoagulación	113
4.3.2 Sedimentación posterior a la electrocoagulación	116
4.3.2.1 Análisis de las curvas de sedimentación	116
4.3.3 Caracterización del lodo	118
4.3.4 Resultados de SEM y EDS	118
4.4 Segundo artículo	119
4.4.1 Costos de operación en la electrocoagulación	120
4.4.2 Modelos de equilibrio de adsorción y cinéticos	122

CAPITULO V CONCLUSIONES

Conclusiones	126
--------------	-----

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía	130
--------------	-----

ANEXOS

A.1 Principio de funcionamiento SEM y EDX	141
A.2 Graficas de los modelos de equilibrio y cinéticos de adsorción	146
A.3 Métodos para la determinación de parámetros	156
A.4 Constancias del congreso y estancia de investigación	160

ÍNDICE DE TABLAS**CAPÍTULO I**

Tabla 1.1 Modelos de isothermas de equilibrio de adsorción	39
Tabla 1.2 Modelos cinéticos de adsorción	40

CAPÍTULO III

Tabla 3.1 Relaciones de corriente y área de electrodo utilizadas en primer artículo	48
Tabla 3.2 Relaciones de corriente y área de electrodo utilizadas en segundo artículo	48

CAPÍTULO IV

Tabla 4.1 Mineralización de materia orgánica medida como DQO en la electrooxidación	112
Tabla 4.2 Consumos y costos de energía eléctrica en la electrocoagulación	114
Tabla 4.3 Consumos y costos de material electródico en la electrocoagulación	115
Tabla 4.4 Costos en la electrocoagulación del agua residual oleosa	116
Tabla 4.5 Consumos y costos de energía eléctrica en la electrocoagulación	120
Tabla 4.6 Consumos y costos de material electródico en la electrocoagulación	121

Tabla 4.7 Costos en la electrocoagulación del agua residual oleosa	122
Tabla 4.8 Modelos de isotermas de equilibrio de adsorción y cinéticos de adsorción	122

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1.1 Clasificación de métodos de oxidación avanzada con base en las fases	25
---	----

CAPÍTULO III

Figura 3.1 Diseño experimental de las fases de la investigación	45
Figura 3.2 Celda electroquímica utilizada 1) placa de agitación, 2) celda electroquímica, 3) fuente de alimentación, 4) electrodos: a) electrocoagulación seguida de electrooxidación, b) electrocoagulación seguida de adsorción y c) electrooxidación.	47

CAPÍTULO IV

Figura 4.1 Curva de sedimentación de lodo.	117
Figura 4.2 Abundancia en porcentaje de los elementos C, O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti y Fe en el lodo proveniente de la electrocoagulación con electrodos de 1) aluminio y 2) hierro.	119

ANEXO

Figura 1 Señales emanadas en la interacción del haz con la muestra.	141
Figura 2 Componentes básicos del microscopio electrónico de barrido.	143
Figura 3 Componentes básicos en EDX.	145

RESUMEN

El continuo crecimiento de la población demanda una gran cantidad de servicios públicos como es el transporte, el cual en la ciudad de Toluca, involucra automóviles y autobuses. Los servicios requeridos por esos medios de transporte pueden satisfacerse en establecimientos que generan una cantidad considerable de residuos. Los talleres de lavado y engrasado, por ejemplo, descargan agua residual oleosa al sistema de alcantarillado público, lo que representa un problema potencial debido al aceite emulsificado y materia suspendida.

Los efluentes de este tipo son tratados típicamente mediante procesos físicos o químicos. Los costos que asocian son una causa común para restringir su práctica. Los tratamientos de oxidación avanzada, una alternativa importante, pretenden la destrucción directa de contaminantes en solución acuosa.

Dentro de los tratamientos avanzados se cuenta con los procesos electroquímicos, en los que se tiene que suministrar corriente eléctrica a electrodos que se sumergen en el líquido. Entre ellos podemos mencionar las técnicas de electrocoagulación y electrooxidación, además si son combinadas constituyen un poderoso sistema para depurar aguas residuales independientemente de su fuente.

Así pues en ésta tesis se desarrollan los capítulos que la conformaron en su versión final, los cuales se mencionan de forma resumida a continuación:

El capítulo I presenta la problemática de las aguas residuales oleosas, el principio de la electrooxidación y la electrocoagulación, la aplicación de esos métodos electroquímicos a las aguas residuales oleosas, la combinación de la electrocoagulación con la adsorción, además de los modelos de isothermas de equilibrio y cinéticos.

El capítulo II formula la hipótesis y los objetivos.

El capítulo III expone las etapas metodológicas esenciales con la experimentación realizada para el primer artículo relativo al tratamiento secuencial de electrocoagulación–electrooxidación, así como el segundo artículo concerniente a la electrocoagulación asistida con la adsorción.

El capítulo IV describe la evolución experimental y algunos resultados que, debido a límites de espacio, no se publicaron en el artículo “*A Combined Electrocoagulation-Electrooxidation Process for Carwash Wastewater Reclamation*” en la revista indexada: International Journal of Electrochemical Science. Adicionalmente, derivado del segundo artículo enviado a revisión, se explica porque se elige la adsorción como alternativa a los procesos de oxidación avanzada y se resume el orden en el cual los modelos de isothermas de equilibrio y cinéticos ajustaron mejor los datos.

El capítulo V reseña las conclusiones de ambos artículos en modo independiente.

Los anexos se localizan después del capítulo V: A.1 Principio de funcionamiento SEM y EDX, A.2 Gráficas de los modelos de equilibrio y cinéticos de adsorción, A.3 Métodos para la determinación de parámetros y A.4 Constancias del congreso y estancia de investigación.

ABSTRACT

Continuous population growth demands a large amount of public services such as transport, which in the city of Toluca, involves private and public cars, trucks and buses. The services required by these means of transport can be met in establishments that generate a considerable amount of waste. The car washes, for example, discharge oily wastewater to the public sewer system, representing a potential problem due to emulsified oil and suspended matter.

Such effluents are most commonly treated by physical or chemical processes. The costs associated are a common cause to restrict their practice. The advanced oxidation treatments, an important alternative, aim to direct destruction of pollutants in aqueous solution.

Within the advanced treatments there are electrochemical processes, which have to supply electrical current to electrodes immersed in the liquid. Among them we can mention the electrocoagulation and electrooxidation techniques, also if they are combined constitute a powerful system to purify wastewater regardless of their source.

Thus, this thesis develops the chapters that make up the final version, which are mentioned in summary form below:

Chapter I presents the problem of oily wastewaters, the electrocoagulation and electrooxidation principle, the application of these electrochemical methods to oily wastewaters, the combination of electrocoagulation with adsorption, the adsorption equilibrium isotherm models and adsorption kinetic models.

Chapter II formulates the hypothesis and the scopes.

Chapter III displays the essential methodological steps for experimental development of the first article on sequential electrocoagulation–electrooxidation treatment as well as the second article concerning to adsorption-assisted electrocoagulation.

Chapter IV describes the experimental evolution and some results that, due to space limitations, were not published in the article “*A Combined Electrocoagulation-Electrooxidation Process for Carwash Wastewater Reclamation*” in the indexed journal: International Journal of Electrochemical Science. Additionally, derived from the second article sent for review, the decision to choose adsorption as an alternative to advanced oxidation processes was explained and the order in which both the equilibrium isotherm and kinetic models best fitted the data was summarized.

Chapter V outlines the findings of both articles in independent mode.

The annexes are located after chapter V: A.1 the working principle of SEM and EDX, A.2 plots of kinetic and equilibrium models of adsorption, A.3 Methods for the determination of parameters and A.4 Certificates of the congress and research stay.

INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos más importantes para la vida. La importancia radica en que se utiliza en numerosas actividades que podrían clasificarse como básicas o fundamentales y secundarias. Las primeras se relacionan con el correcto desempeño de los organismos vivos, comprendiendo todas las funciones biológicas. Por otra parte, las secundarias incluyen limpieza, lavado, paisaje, procesos no productivos, procesos productivos, entre otras. Los procesos de producción están conformados por los que generan, en su etapa última, un artículo que puede ser consumido o usado por el hombre.

Desafortunadamente, los procesos de producción paralelamente alteran las características originales del agua, y por ello se les ha asignado el nombre de aguas residuales. Las aguas residuales pueden contener diversos compuestos orgánicos e inorgánicos y microorganismos.

Consecuentemente, a través de los años se han desarrollado e implementado métodos que permitan disminuir la concentración de esos parámetros, con el objetivo de reutilizar el agua. Los métodos se pueden clasificar en biológicos, fisicoquímicos o avanzados.

Dentro de los tratamientos avanzados están los de principios electroquímicos, en los que se tiene que suministrar corriente eléctrica a electrodos que se sumergen en el líquido. La electrocoagulación y electrooxidación se clasifican como técnicas electroquímicas. En la electrocoagulación los electrodos se consumen liberando iones metálicos. Por el contrario, en la electrooxidación se crean radicales hidroxilo sin transferencia de material electródico. En ambos casos las especies originadas reaccionan con los compuestos contaminantes que haya en el agua.

En el presente proyecto de investigación se evalúa primero la electrocoagulación seguida por la electrooxidación de las aguas provenientes de servicios de lavado y engrasado. Posteriormente, la secuencia electrocoagulación y adsorción. La electrocoagulación se implementa para reducir al máximo la materia suspendida líquida o sólida que afecta el

rendimiento de las fases siguientes como electrooxidación o adsorción. Aunque la electrocoagulación integrada al mismo tiempo con la adsorción también se examina.

Una vez que se realizaron experimentos someros en un vaso, para inspeccionar la viabilidad de la electrocoagulación en condiciones lo más simples posibles, se procedió a utilizar una celda electroquímica. La celda electroquímica, con geometría como la de un paralelepípedo abierto en una de sus caras pequeñas, funcionó en modo batch. En ella se introdujeron los electrodos y el agua previamente sedimentada por un lapso de 30 minutos.

Los valores en los rangos de densidad de corriente, 5.3–21 mA/cm² para electrocoagulación y 5–15 mA/cm² para electrooxidación, se verificaron en función del área sumergida de los electrodos y la corriente suministrada por la fuente de alimentación. El número de electrodos fueron cuatro, aluminio o hierro, en la electrocoagulación y cinco de diamante dopado con boro en la electrooxidación, tres ánodos y dos cátodos. La velocidad de agitación, igual en todas las corridas, fue de 60 rpm.

Antes de trabajar con las densidades de corriente, el efecto del pH inicial, tanto en la electrocoagulación como en la electrooxidación, fue estudiado. Con los electrodos de aluminio hubo una dependencia con ese parámetro, siendo mejor un pH de 7 porque favorece el predominio de especie hidróxido precipitable. Por el contrario, los electrodos de hierro mostraron la existencia de dos valores de pH, 7 y 10, óptimos. Al término de ésta fase, solamente el efluente de la electrocoagulación usando electrodos de aluminio se orientó a la electrooxidación.

A fin de monitorear la eficiencia global, diversos parámetros físicos y químicos se midieron en el agua sedimentada y después de cada fase de tratamiento. Una tabla que concentra los resultados se discutirá brevemente en el apartado que corresponda o puede dirigirse al artículo publicado “*A combined electrocoagulation–electrooxidation process for carwash wastewater reclamation*” para mayor referencia.

En el segundo enfoque planeado se contempló la electrocoagulación seguida por adsorción y la electrocoagulación acoplada a la adsorción en una misma etapa. En ambas se utilizó carbón activado granular designado para filtros de acuario. Cabe mencionar que a partir del conocimiento adquirido con la primer serie de experimentos fue posible acotar los valores de las variables, por ejemplo, la densidad de corriente se fijó en 10.5 mA/cm^2 . Sin embargo, los materiales electródicos se extendieron hasta tres: aluminio, cobre y zinc.

La adsorción simple se llevó a cabo con diferentes dosis de adsorbente, según las pruebas referentes a las isothermas de equilibrio de adsorción, desde 2.5 hasta 22.5 g/L y las cinéticas de adsorción en el intervalo de 7.5 hasta 22.5 g/L. Además, debido a la magnitud de información desplegable, las repeticiones para las cinéticas se limitaron al efluente de la electrocoagulación con electrodos de aluminio.

Las dosis del adsorbente tomadas en cuenta para las corridas relativas a las isothermas de equilibrio de adsorción fueron 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20 and 22.5 g/L, mientras que para las cinéticas de adsorción 7.5, 15 y 22.5 g/L, elegidas por ser los tres niveles que dividen todo el rango.

En la electrocoagulación simultánea con la adsorción, el carbón activado se añadió a la celda para conseguir una concentración idéntica a las que se especificaron en los ensayos de cinéticas de adsorción. El agua tratada con los electrodos de cobre y zinc se excluyeron debido a que las concentraciones de DQO fueron un poco mayores, 21 y 34 mg de O_2/L , comparadas con la obtenida con los electrodos de aluminio (9 mg de O_2/L) de la anterior etapa de este segundo enfoque. El tiempo de operación fue de 60 minutos equiparable al de la electrocoagulación simple.

Los datos experimentales fueron ajustados conforme a una colección de modelos, Langmuir, Freundlich, Jovanovic y Temkin concernientes a las isothermas de equilibrio de adsorción, así como pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Avrami–Erofeev, Elovich y difusión intrapartícula pertinentes a las cinéticas de adsorción. El orden de mejor ajuste, con base en los estadísticos R^2 (coeficiente de determinación) y PDEM (porcentaje de

desviación estándar de Marquardt), se revela en la sección “CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN GENERAL”.

La combinación secuencial constituida por electrocoagulación y electrooxidación, o bien, la electrocoagulación seguida por la adsorción propician niveles muy bajos de los parámetros medidos en el agua, incluso el notablemente mejorado aspecto estético, permitiría su reuso para el lavado del chasis de los automóviles.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

1.1 Aguas residuales en los servicios de lavado y engrasado

La proliferación de diversos tipos de servicios en México para satisfacer las necesidades de la creciente población ha dado lugar a una sobreexplotación de los recursos que nos rodean, incluyendo el agua. La utilización del líquido en el sector urbano se puede distinguir en los servicios de lavado y engrasado.

Según la experiencia reunida en algunos reportes de Estados Unidos, en San Antonio, se determinó que según el tipo de instalaciones que se tengan en estos establecimientos el uso de agua puede variar de 15 galones por vehículo cuando no se cuenta con bandas transportadoras a 85.3 galones por vehículo cuando se cuenta con ellas. El volumen ocupado se puede incrementar aún más cuando las bandas tienen mucho tiempo de servicio o cuando no se dispone tratamientos para reusarla (Brown, 2002).

Con la finalidad de reusar el agua se pueden implementar tratamientos diversos como separación, oxidación y filtración con membranas o intercambio iónico. Según el tipo de descarga que se genere en las diferentes zonas del lavado se requerirá de un solo tratamiento o de combinaciones de ellos. A pesar de esto, la elección del tren de tratamiento, si así es el caso, debe hacerse por parte de un personal calificado y con mucha experiencia, de lo contrario se pueden crear más problemas de los que se resuelven (Brown, 2002).

En lo que respecta a México la mayoría de los servicios de lavado y engrasado descargan sus aguas directamente al alcantarillado. En muy pocos de ellos se cuenta con métodos para reducción de contaminantes, inclusive separadores por gravedad (Fall, 2007; López, 2002). Esto muestra la falta de interés para desechar agua menos alterada en sus características originales, o aún más en la posibilidad de reutilizarla.

El agua residual que se genera del lavado vehicular contiene arena, tierra, materia orgánica, microorganismos, surfactantes, plomo, zinc u otros metales

traza, grasas y aceites (Ahmad *et al.*, 2011; Lau *et al.*, 2013; Panpanit *et al.*, 2000). Dentro de los contaminantes mencionados son las grasas y aceites predominantes en composición.

Los aceites en el agua se presentan en dos formas: 1) aceite libre constituido por gotas de aceite de un diámetro mayor a 150 μm que pueden flotar libremente bajo condiciones estáticas debido a la fuerza de gravedad, por lo que son removidas en su totalidad en los separadores por gravedad y 2) aceite emulsificado que solo se remueve parcialmente en los separadores convencionales de grasas y aceites, se caracteriza por tener un tamaño de gota menor a 150 μm (A.P.I., 1990).

El aceite emulsificado se propicia por una dispersión de aceite en agua para formar gotas diminutas, suministro de energía mecánica; o bien, el aceite se encuentra disperso y estabilizado con la acción de un surfactante, conocido también como emulsificante, el cual forma una película que rodea a la gota. En ambos casos se forma una suspensión estable debido a que las fuerzas electrostáticas entre las gotas predominan sobre las fuerzas de empuje, impidiendo que se formen fases distinguibles de aceite y agua (Schramm, 1992).

Es importante considerar ambas fracciones de aceite, como se presenta en las aguas residuales oleosas de los servicios de lavado y engrasado, cuando se pretende proponer un sistema apropiado para su eliminación. Entonces los métodos se orientarán para que se pueda eliminar aquella fracción que predomine en el agua, garantizando un menor porcentaje residual de aceite por volumen (King, 1999)

1.2 Impacto ambiental de las aguas residuales oleosas

Según el boletín del departamento de recursos naturales y medio ambiente en E.E.U.U., el agua residual de los servicios de lavado y engrasado alcanza una disposición final por medio de varias vías (D.E.Q., 2016). Las más comunes después de que se haya dirigido al alcantarillado público municipal son 1) el suelo, en el que posiblemente se infiltre hacia aguas no contaminadas, 2) tubería pública de colección que descarga hacia las plantas

de tratamiento y 3) corrientes no controladas con destino final en cuerpos de agua.

En cuerpos de agua se promueve la formación de capas oleosas que reducen la penetración de luz, alterando la fotosíntesis y a los organismos acuáticos. Asimismo, la transferencia de oxígeno atmosférico al agua se altera, propiciando que disminuya la cantidad de oxígeno disuelto necesario para la prevalencia de la vida (Alade *et al*, 2011).

En cuanto a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), los cuales son componentes significativos en las aguas residuales oleosas (Kwach y Lalah, 2009), llegan a ser muy tóxicos en la biota acuática a elevadas concentraciones imponiendo efectos biológicos adversos (CCME, 1999).

En efecto, los HAP causan cambios fisiológicos, conductuales, así como en la disminución de abundancia, diversidad y crecimiento de los organismos, en la mayoría de las zonas acuáticas, acentuándose en invertebrados (CCME, 1999).

En cuanto a toxicidad y carcinogenicidad se ha realizado intensa investigación continua, reconociéndose el potencial carcinogénico en 1933 por Cook (1933) *et al*. Los HAP de bajo peso molecular, con tres o menos anillos aromáticos, se consideran agudamente tóxicos y no carcinogénicos para organismos acuáticos, contrariamente a los HAP de alto peso molecular, con cuatro o más anillos aromáticos, no producen toxicidad aguda pero muchos de ellos son carcinogénicos (Moore y Ramamoorthy, 1984).

Como consecuencia de que los HAP alcanzan el medio ambiente llegando al suelo o cuerpos de agua, los seres humanos están potencialmente expuestos a esos compuestos. Las principales rutas de acceso son la ingestión u absorción a través del cuerpo, donde se transitan temporalmente en los riñones, hígado y bazo. La mayor cantidad de los HAP son eliminados por excreciones, pero como son solubles en las grasas, también pueden entrar a las células en donde se almacenan. Aunque no se han llevado a cabo estudios cuantitativos sobre los efectos en el hombre, se ha supuesto que debido a la inmunosupresión que se produce en ratas, en los seres

humanos se manifestarían eventos similares con potencial cancerígeno (CEPA, 1994).

1.3 Procesos de oxidación avanzada

Muchos métodos se han desarrollado e implementado para abatir los contaminantes de las aguas residuales con el fin de disminuir impactos ambientales, o bien, alcanzar estándares normativos. Las normas oficiales mexicanas, en general, comprenden los límites máximos permisibles para descarga hacia cuerpos de agua, reuso, actividades recreativas o agricultura, además de consumo humano, respecto a varios parámetros orgánicos, inorgánicos o tóxicos persistentes.

La reducción de contaminantes tóxicos o resistentes a la biodegradación, tendría que llevarse a cabo por medios que excluyan la actividad de microorganismos. Entonces se debe aprovechar técnicas basadas en la separación de compuestos en fase acuosa como la adsorción, o bien la destrucción de los mismos con mecanismos de oxidación/reducción (Sharma *et al.*, 2011). La oxidación pretende la mineralización de los contaminantes a dióxido de carbono, agua e inorgánicos, o al menos, su transformación a productos menos perjudiciales (Panizza y Cerisola, 2009).

Los procesos de oxidación avanzada (POA) hacen uso de sistemas variables que operan con distintos elementos de energía, sin embargo, todos convergen en la misma característica: la generación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) (Panizza y Cerisola, 2009), que tienen carácter no selectivo y un elevado potencial de oxidación que los hace reaccionar rápidamente con compuestos orgánicos. Las distintas formas en las que se obtienen los radicales les confieren versatilidad y adaptación a las particularidades del tratamiento.

En los POA, la oxidación se realiza con ozono, peróxido de hidrógeno, oxígeno o aire, suministrándose en concentraciones deseadas, así como en secuencias y/o combinaciones predeterminadas. Adicionalmente, se pueden incorporar fuentes de energía como el ultrasonido, radiación ultravioleta o

electricidad. En la figura 1.1 se encuentran las numerosas posibilidades que comprenden los POA.

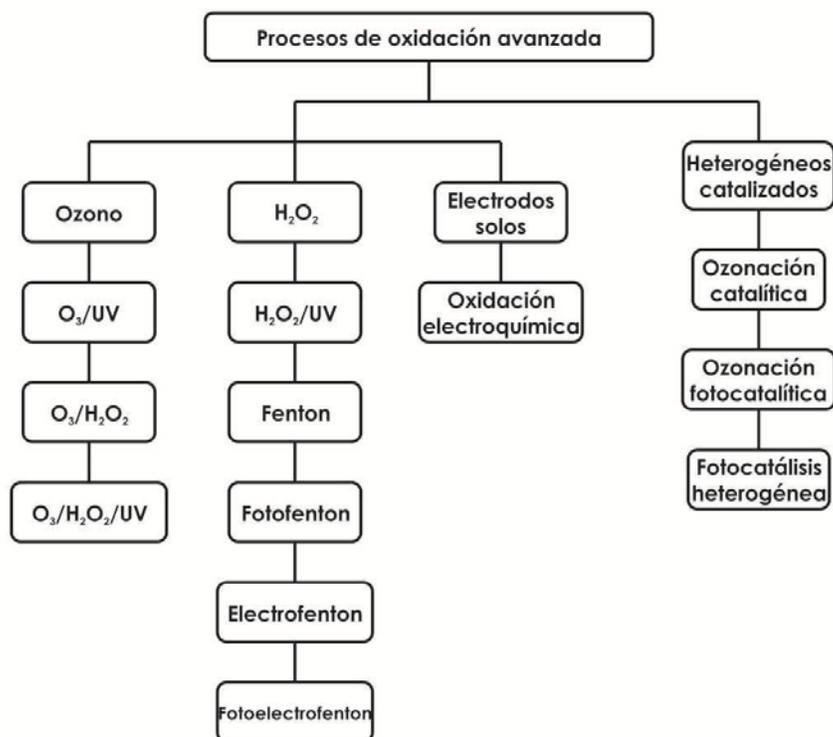


Figura 1.1 Clasificación de métodos de oxidación avanzada con base en las fases

Fuente: Primo, 2008

1.3.1 Electrooxidación

La electrooxidación aplicada a las aguas residuales pretende crear radicales hidroxilo u oxhidrilo, con electrodos que inducen la oxidación la materia, sin producción de lodos. El líquido sometido a tratamiento se almacena en un reactor o se alimenta en un régimen de recirculación, contactándose con los electrodos: un ánodo y un cátodo. En el ánodo ocurre la oxidación y en el cátodo la reducción. El voltaje aplicado produce una corriente eléctrica que pasa a través de los electrodos, generando radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) en la proximidad del ánodo, en la oxidación directa, o bien, en el medio acuoso se electrogeneran especies fuertemente oxidantes como hipoclorito ($\text{ClO}\bullet$) o peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2\bullet}$), conocido como oxidación indirecta. Una diferencia entre los dos tipos de oxidación es que en la oxidación directa incluye procesos en los que las etapas significativas ocurren en la superficie del

electrodo, por el contrario, en la oxidación indirecta las principales etapas de reacción toman lugar dentro de la solución (Martínez–Huitle y Ferro, 2006).

Con la electrooxidación se ha eliminado materia orgánica refractaria, especies nitrogenadas y microorganismos (Anglada *et al.*, 2009). En muchos de los estudios que se han realizado, el propósito principal es eliminar compuestos orgánicos no biodegradables o tóxicos, nitrógeno amoniacal, microcontaminantes como farmacéuticos o químicos de disrupción endocrina con concentraciones que están en órdenes de los microgramos por litro. Los microorganismos pueden ser inactivados con las especies $\text{OH}\bullet$ o $\text{Cl}\bullet$ creadas, mientras que los compuestos orgánicos son degradados progresivamente hasta moléculas más simples.

1.3.1.1 Investigaciones sobre electrooxidación

En la electrooxidación los ánodos se han fabricado con numerosos materiales. Anteriormente, los ánodos de grafito o platino mostraron más popularidad en comparación con la magnetita, el carburo de silicio, plomo y las aleaciones de antimonio o plata con plomo. Después versaron los de dióxido de plomo (PbO_2) y titanio cubierto con platino. Los electrodos revestidos de platino y bielectrodos revestidos de platino también han llamado la atención de investigadores (Vasudevan, 2013).

El PbO_2 es un material anódico empleado con frecuencia para la electrooxidación. Típicamente, el PbO_2 se prepara por polarización anódica de plomo en H_2SO_4 o recubriendo sustratos de titanio con PbO_2 (Chen, 2004). Para la oxidación de compuestos como etil-benceno, en agua residual sintética, el PbO_2 mostró ser eficiente según Prabhakaran (2012) *et al.* quienes propusieron un arreglo electródico de PbO_2 con acero inoxidable como cátodo. El etil-benceno poseía una DQO inicial entre 610 y 680 mg/L. La densidad de carga se varió entre 1 hasta 5 A/dm^2 . La remoción de DQO, en la electrólisis, fue de 73.42 % con una densidad de corriente de 1.82 A/dm^2 en un tiempo de 2 horas.

Los electrodos de titanio con una delgada capa de platino o una capa de tántalo, platino e iridio aleados, han sido evaluados en la electrooxidación de

aguas residuales reales con aceite de olivo por Kotta (2007) *et al.* y Gotsi (2005) *et al.*, respectivamente. Soluciones de NaCl se utilizaron como electrolito de soporte. En el primer caso, el contenido fenólico disminuyó a 15 % y 5 %, después de 180 minutos, con 5 y 20 A, respectivamente. El color desapareció por completo después de 120 minutos. Adicionalmente, se logra una conversión de la DQO total máxima de 60 %. En el segundo caso la conversión del fenol aumentó con el incremento de voltaje desde 5 a 9V, logrando una remoción casi total dentro de los primeros 15 a 30 minutos. Por su parte la remoción de DQO fue significativamente menor 5 %, 25 % y 35 % obtenida después de 120 minutos con voltajes de 5, 7 y 9V, respectivamente. La DQO permaneció tan baja como 25 % e incrementó a 35 % a una salinidad de 1 % y 4 %, respectivamente, con tiempos de tratamiento de 120 minutos.

1.3.1.2 Electrooxidación con electrodos de diamante dopado con boro

Además de los diferentes tipos de electrodos que han sido utilizados, como los mencionados anteriormente, también se han realizado investigaciones sobre oxidación electroquímica con electrodos de diamante dopados con boro (EDDB), debido a las propiedades que presentan: 1) superficie inerte con baja adsorción en la superficie, 2) notable estabilidad a la corrosión, 3) amplia ventana de potencial con electrolitos hasta no acuosos, 4) oxidación no selectiva de compuestos orgánicos hasta CO₂ (Panizza *et al.*, 2008).

Los EDDB han demostrado efectividad para la oxidación de compuestos como ácidos carboxílicos, cianuros, surfactantes, naftol, triazinas, mezcla de fenoles, colorantes sintéticos, herbicidas, farmacéuticos, hidroquinona, alcoholes, aminas, polímeros solubles, ácidos aromáticos, lubricantes, biocidas, entre otras sustancias características de efluentes industriales, lixiviados o incluso de servicios de lavado y engrasado (Panizza *et al.*, 2008).

En condiciones experimentales propias de cada investigación, disponiendo oxidación anódica con EDDB, varios autores han publicado las eficiencias de remoción conseguidas. Los valores están comprendidos desde 73 % hasta 100 % en isopropanol, herbicidas, ácidos oxálico, maleico, fórmico,

carboxílicos, benzoico, fenol, poliacrilatos, pentaclorofenol, polihidroxibencenos, soluciones de hidroquinona, 2-naftol, mezclas multicomponentes compuestas por fenol, fenil-metanol, 1-fenil-etanol, m-cresol (Quiroz *et al.*, 2006).

Es posible verificar la electrooxidación de la carga contaminante en aguas oleosas o cuyo origen es la industria textil, pesticidas y farmacéuticas, utilizando compuestos modelo como el fenol. Weiss (2008) *et al.*, ensayaron la electrooxidación con una solución 0.02 M de fenol. El ánodo se estructuró con una delgada capa de 1 μm de diamante dopado con boro sobre silicio y el cátodo como un disco con espesor de 1 mm de circonio. Se encontró que una relación de superficie/volumen de 0.0636 cm^{-1} , a una densidad de corriente de 47 mA/cm^2 , se logra una remoción del 99 % en los compuestos aromáticos después de 5 horas.

En otro contexto, también se ha analizado la oxidación de la materia orgánica. Fernandes (2013) *et al.* condujeron un tratamiento en lixiviados de un vertedero, cuyos valores promedio en DQO, DBO_5 , COD, nitrógeno total, NTK y nitrógeno amoniacal son de 8.9, 1.3, 3.5, 2.8, 2.4 y 2.2 g/L, respectivamente. La celda electroquímica contaba con electrodos de área igual a 70 cm^2 . Las densidades de corriente, entre 50 y 200 mA/cm^2 y los flujos volumétricos entre 100 y 950 L/h. En un esquema de 4 etapas sucesivas caracterizadas por distintos tiempos de tratamiento e intensidades de corriente, se obtuvo una reducción en DQO, COD, nitrógeno total, NTK y nitrógeno amoniacal de 69 %, 44 %, 48 %, 72 % y 80 %, respectivamente.

1.3.1.3 Electrooxidación en aguas residuales oleosas

La mayoría de las investigaciones relacionadas con la oxidación electroquímica de materia orgánica en aguas residuales considera sustancias modelo, es decir, aquellas que ya han sido evaluadas en repetidas ocasiones con el propósito de poder comparar resultados. El fenol y el ácido oxálico son los más representativos para modelar el comportamiento de residuos aromáticos y alifáticos, respectivamente. Anteriormente, se preparaban soluciones de un solo componente confiriéndole simplicidad a los experimentos. Posteriormente, la atención se

dirigió a fenoles sustituidos o sus mezclas, que nombraron como mezclas fenólicas (Polcaro *et al*, 2010). Aún más, las aguas con aceite de olivo, son simuladas mediante soluciones de fenoles (Gotsi *et al*, 2005; Kotta *et al*, 2007).

En consecuencia, se han realizado pocos estudios de electrooxidación de aguas residuales oleosas reales, incluyendo las que se generan en los servicios de lavado y engrasado. Ciertamente, solo en una publicación reciente Babu (2011) *et al.* acoplaron un tratamiento combinado de electrooxidación–degradación biológica sobre electrodos de Ti/RuO₂ y acero inoxidable como cátodo. La densidad de corriente fue 5 A/dm² con NaCl como electrolito de soporte. Al término de 150 minutos, se midió la DQO. La máxima reducción de DQO fue de 67 %. Con la caracterización realizada, se propuso que durante la electrólisis ocurrió una oxidación de fenol, naftaleno, antraceno y benzo(a)pireno en el ánodo de Ti/RuO₂.

1.4 Electrocoagulación

La electrocoagulación es similar a la electrooxidación puesto que requiere de un suministro de corriente eléctrica. La electrocoagulación emplea electrodos que se consumen, ya que el voltaje aplicado al sistema conduce a una oxidación del electrodo liberándose como consecuencia iones metálicos, los cuales rápidamente se hidrolizan presentando una serie de reacciones sucesivas, finalizando con la formación de una amplia variedad de productos polinucleares y el correspondiente hidróxido (Letterman *et al.*, 1999; Bottero *et al.*, 1980; Bottero *et al.*, 1982). La coagulación ocurre cuando los cationes metálicos, las especies polinucleares o el hidróxido interaccionan con las partículas negativas que se mueven hacia el ánodo, consecuencia del movimiento electroforético (Liu, H *et al.*, 2009).

Las principales variables que deben evaluarse para tener un tratamiento eficiente en aguas residuales por electrocoagulación son: tipo de electrodo, distancia entre ellos, tipo de flujo (lotes o continuo), voltaje, corriente, tiempo y temperatura de celda (Morante, 2002).

La electrocoagulación se ocupa para desestabilizar partículas coloidales, predisponiéndolas a una formación de agregados, que se puedan separar del líquido. Se ha empleado eficazmente en aguas residuales que contengan material en suspensión como aceites (Srirangsan et al., 2009), materia orgánica en aguas residuales domésticas (Sarala, 2012) u otro tipo de solidos suspendidos (Butler et al., 2011).

1.4.1 Investigaciones sobre electrocoagulación

En los últimos años el proceso de electrocoagulación se ha extendido hacia la eliminación de colorantes, rojo directo 81, rojo directo 23, azul reactivo 140, rojo disperso, cristal violeta, verde ácido, café ácido 14, rojo ácido 14, naranja II, negro reactivo 5, índigo carmín, ácido 2-naftol; también contaminantes orgánicos e inorgánicos de tenerías (Kuokkanen *et al.*, 2013). Las eficiencias en agua residual real y sintética han llegado hasta 95 %, 96 %, 96 %, 62 %, 50 %, 98 %, 90 % y 99 %, en los parámetros de DQO, DBO, SST, NTK, SDT, color, turbiedad y aceite, respectivamente.

En concordancia con las aguas residuales domésticas ya hay publicaciones. Illhan (2008) *et al.*, concluyeron que la DQO y los SST son eliminados hasta 60 y 70 %, respectivamente, con electrocoagulación usando electrodos de hierro. La operación comprendió 0.6 W de energía eléctrica, durante 15 minutos, para una carga de 380 mg COD/L. Bukhari (2008) removió SST hasta 95.4 % con una corriente de 0.8 A en 5 minutos.

1.4.2 Electrocoagulación en aguas residuales oleosas

La literatura respecto a la electrocoagulación de aguas residuales oleosas es más abundante en comparación con la electrooxidación. Este hecho se debe a que en la electrocoagulación no se precisa reducir componentes orgánicos a formas más simples, unicamente la desestabilización partículas coloidales que posteriormente se agregan. Los agregados sedimentan o emergen a la superficie en caso de que la densidad sea menor que la del líquido para poderlos remover mecánicamente.

En particular, los SST y los aceites en emulsión se pueden eliminar con altas eficiencias como lo expone Srirangsan (2009) *et al.* en muestras de agua obtenidas de una fábrica de biodiesel. Los pares de electrodos se arreglaron según el tipo de material de esta forma: Fe – Fe, Fe – C, Al – Al, Al – C y C – C. Las condiciones óptimas correspondieron al aluminio actuando como ánodo y al grafito como cátodo con una densidad de corriente de 8.32 mA/cm², tiempo de retención de 25 minutos y pH inicial de 6. Se registró una disminución de 55.7 %, 97.5 % y 97.8 % en la DQO, SST y aceite, respectivamente. La energía consumida en esas condiciones fue de 6.92 kWh/m³.

En un ensayo con electrodos de aluminio, con NaCl como electrolito de soporte, la electrocoagulación de aguas residuales con aceite de palma se llevó a cabo por Agustin (2008) *et al.* La corriente directa suministrada a la solución osciló alrededor de 2 A durante un periodo de 6 horas. Los análisis exhibieron cambios en el color, turbiedad, pH, DQO, DBO₅, Cu, Cr, Fe, Mn y Pb. Entre ellos destaca la reducción de la DQO, DBO₅, Cr, Fe y Mn, con porcentajes de 30 %, 39 %, 100 %, 99 % y 100 %, respectivamente. La viabilidad de la técnica quedó demostrada, añadiendo además el valor de reutilización de los compuestos orgánicos asilados por su actividad antioxidante.

1.5 Tratamientos combinados

Las técnicas electroquímicas que se tienen en cuenta, electrocoagulación o electrooxidación, posibilitan combinarse entre ellos o con otros que se orienten a procesos de oxidación avanzada. Igualmente, se acoplan con los físicos (Linares-Hernández *et al.*, 2007) o biológicos (Tejocote-Pérez *et al.*, 2010) en secuencia o batch.

1.5.1 Acoplamiento electrocoagulación con adsorción

En ese sentido, la electrocoagulación conjuntada con la adsorción ha conseguido buenos resultados. En un arreglo que comprendía esas dos etapas, Hasson (2014) *et al.* utilizó aguas residuales desechadas por la limpieza o lavado de maquinaria de una fabrica de pisos y muebles de

madera en Suecia. Las secuencias que ocupó fueron 1) electrocoagulación con posterior adsorción y 2) la adsorción seguida por la electrocoagulación.

Según la fase de origen del agua distinguieron 5 corrientes con diferentes características de DQO, las cuales fueron cortadora, llenadora, adosadora, endurecedora y lavado de piso. Los valores de DQO oscilaban entre 5,890 hasta 30,600 concernientes a la cortadora y la endurecedora, respectivamente.

En la adsorción se usó una columna empacada con carbón activado base carbón y fabricada de PVC con un diámetro interno de 70 mm, una altura de 750 mm y una profundidad total de lecho de 570 mm. El 7 % del volumen total fue llenado con partículas de arena entre 1–2 mm, situándose al fondo de la columna. La alimentación se realizó de forma ascendente hasta que la mezcla de las 5 corrientes de agua residual llegó al 50 % de la DQO, colectándose para la electrocoagulación.

En los experimentos de electrocoagulación dispusieron 4 electrodos de aluminio en modo monopolar con conexiones paralelas, suponiendo un área inmersa en el agua de 80 cm². La separación ánodo contra cátodo fue 1 cm. La densidad de corriente fue de 161 A/m² suministrada durante 30 minutos. En la electrocoagulación se contempló el agua residual mezclada de las cinco corrientes, el agua residual mezclada descartando la contribución de la endurecedora, el efecto del pH inicial, así como 0.8 g/L de NaCl.

En el valor de pH más efectivo igual a 5, la reducción de DQO varió desde el 2 % hasta el 75 % en las corrientes individuales, según su procedencia. El agua de la endurecedora, con el mayor nivel de DQO, también dificultó la electrocoagulación de las corrientes mezcladas. Cuando se prescindió del agua de la endurecedora, la disminución de DQO fue del 20 % en el arreglo electrocoagulación–adsorción. Por otra parte, con la secuencia de adsorción–electrocoagulación de las cinco corrientes mezcladas se mejoró la remoción de DQO hasta un 25 % solo con la electrocoagulación, obteniendo un total del 71 % con la serie completa de tratamiento.

La combinación electrocoagulación con adsorción también se ha ensayado en medios diferentes al carbón activado. Linares (2014) *et al.* utilizaron como adsorbente cáscara de tuna acondicionada químicamente. El agua residual provenía de una planta de tratamiento que recibe la descarga de 144 fábricas. La serie de procesos a los que se somete el agua consisten en trituradora, separador de arena, separador de aceite y grasa, clarificador primario, clarificador secundario posterior al reactor biológico de lodos activados. En el influente y efluente de esta unidad se colectó la muestra de agua residual, designadas como IB y OB, respectivamente.

En el reactor se distribuyeron 10 electrodos de aluminio paralelos conectados en modo monopolar. La superficie total anódica fue de 0.066 m^2 . La densidad de corriente proporcionada osciló entre 15.15 y 60.60 A/m^2 . Por otra parte, la cáscara de tuna fue acondicionada con ácido sulfúrico concentrado durante 6 horas, lavada varias veces y secada. Los parámetros medidos fueron DBO_5 , DQO, contenido de aluminio, pH, coliformes totales y turbiedad.

Los experimentos requirieron tubos de ensayo conteniendo volúmenes iguales del agua residual tratada electroquímicamente cuya composición fue variada pero con un pH de 8. Diferentes cantidades conocidas de adsorbente fueron agregadas proveyendo agitación intermitentemente. La fase acuosa se extrajo para determinar el color y la DQO. Adicionalmente, se obtuvieron los espectros de UV – vis escaneando a través de celdas de cuarzo.

Con las condiciones óptimas de electrocoagulación se alcanzó una remoción de DQO, color y turbiedad de 50.8, 82 y 69.6 % en el influente del reactor biológico, respectivamente. En el efluente fue de 87.8, 84.9 y 74.7 %, en relación a esos mismos parámetros. Aún más, la concentración de coliformes totales se redujo un 99.8 %. El conjunto de eficiencias lo obtuvieron con una densidad de corriente de 45.45 A/m^2 suministrada durante 60 minutos. Por último, las eficiencias de remoción global fueron 84, 78, 97, 60.2, 98.8 y 99.9 % en cuanto a los parámetros de DQO, DBO_5 , color, conductividad, turbiedad y coliformes totales, respectivamente.

La adsorción también ha sido utilizada como una etapa que coadyuve a una disminución adicional de turbiedad y la DQO como análogo a la materia

orgánica. Las aguas residuales de papel y cartón provenientes de la planta PAPCAS en Argelia fueron depuradas mediante electrocoagulación y adsorción en carbón activado granular por Bellebia (2012) *et al.* En la electrocoagulación se utilizaron cuatro electrodos conectados en modo monopolar en serie de aluminio o hierro. En la celda de Pexyglas se llevó una agitación magnética a 200 rpm. La adsorción se realizó con carbón vegetal activado, área superficial 1100 m²/g, en el efluente de la electrocoagulación. En los ensayos de adsorción se evaluó la dosis de adsorbente de 10 a 120 mg, la influencia del pH inicial desde 3 a 10.5 y la velocidad de agitación de 100 hasta 600 rpm.

Las mejores remociones de DQO y turbiedad se lograron a la densidad de corriente de 4.41 mA/cm². Con los electrodos de hierro los porcentajes fueron 67.8 % y 92 % en esos parámetros y con los electrodos de aluminio 52.34 % y 96 %. Al igual que la variación en la densidad de corriente condujo a una mayor eliminación de la turbiedad respecto a la DQO, el pH produjo la misma consecuencia. La turbiedad y DQO se aminoró 99,48 y 78,6 % a pH igual a 5.29 con los electrodos de aluminio, pero con un pH de 7.21 los valores fueron 99,86 a 78,2 % con los electrodos de hierro.

En relación al tiempo de contacto especificando la velocidad de agitación a 300 rpm, la masa de adsorbente a 70 mg y el volumen de muestra igual a 100 mL, encontraron que el equilibrio de adsorción en el efluente de la electrocoagulación se estableció en 120 min y 180 min con los electrodos de aluminio y hierro, respectivamente. Por su parte, en relación al efecto del pH inicial durante la adsorción se observó que con un valor de 3.21 se alcanzó la eliminación de DQO más alta produciendo 68 % y 92 % con el agua producida en el tratamiento impuesto con los electrodos de hierro y aluminio, respectivamente.

La última de las variables consideradas se refirió a la velocidad de agitación. Considerando los tiempos de equilibrio de 120 y 180 minutos investigados, una agitación a 300 rpm permitió obtener una mayor remoción de DQO igual a 92,24 % y 67,73 %, cuando en la electrocoagulación electrodos de aluminio y hierro fueron utilizados. La eliminación total de DQO en el proceso secuencial integrado por electrocoagulación y adsorción fue de 93,37 % y

98,97 %, si se emplean electrodos de hierro y aluminio, respectivamente, en la técnica electroquímica. Se determinó una cantidad óptima de adsorbente de 0.7 g/L. Por último, se derivó que en la electrocoagulación el material hierro fue más eficiente que el aluminio en la remoción de DQO, pero que la influencia del material en el agua producida sometida a la fase de adsorción, presentó una situación contraria, es decir, mayor eficiencia cuando provenía del tratamiento con electrodos de aluminio en comparación con los electrodos de hierro.

La electrocoagulación con la adsorción acopladas en una misma etapa ha sido llevada por Pereira de Carvalho (2015) *et al.* La interacción del colorante azul de metileno (AM) con la cáscara de plátano (CP) en una celda electroquímica fue estudiada. La eficiencia de la combinación, la cinética de reacción, la concentración inicial de colorante, entre otras, fueron determinadas. En la CP también se práctico espectroscopía IR, microscopía electronica de barrido y análisis de energia dispersiva de rayos x.

En la electrocoagulación se ocuparon placas paralelas actuando como electrodos en posición enfrentada. La agitación de la solución se mantuvo con flujo uniforme de aire a través de seis tubos perforados colocados en el fondo de la celda. El suministro de aire se realizó con bombas de acuario. El ánodo de aluminio y el cátodo de acero en posición vertical tenían una separación de 1 cm. El área de cada una de las placas fue de 97 cm².

El volumen de la solución de colorante fue de 1 litro a una concentración de 50 mg/L. Una vez que la densidad de corriente se había dispuesto a un valor constante deseado, los intervalos de tiempo para la toma de muestra fueron de 5 minutos antes de media hora, después se incrementaron a 10 minutos hasta llegar a la hora completa. La concentración de azul de metileno se midió espectrofotométricamente.

La pseudo cinética de primer orden comprendió tres cantidades 1) la concentración de colorante, 2) el hidróxido de aluminio formado y 3) la cáscara de plátano añadida. Suponiendo la generación del hidróxido constante, pudieron obtener la expresión final que permitió calcular la constante de velocidad de ese modelo.

La comparación de los picos en los espectros IR de la CP antes y después de la adsorción revelaron que los grupos ácido carboxílico e hidroxilo fueron relevantes en la remoción de AM. Asimismo, bandas nuevas aparecieron, algunas permanecieron y otras se desplazaron después del proceso. Respecto a la estructura de las partículas se notó que los poros eran altamente heterogéneos antes de la adsorción y similares a cráteres después de la misma, debido a las moléculas de AM.

La composición elemental por medio del análisis de energía dispersiva de rayos X evidenció la presencia de varios elementos incorporando una alta cantidad de potasio. Después de la adsorción se detectaron picos adicionales relativos al nitrógeno, sodio y aluminio. Esto confirmó la evolución de la adsorción.

La decoloración fue significativamente mejorada cuando se agregaron 5 g/L del adsorbente a la electrocoagulación llevada a densidades de corriente menores a 10 mA/cm^2 , incluso con valores mayores a ese también se consiguen altas remociones. Por otra parte dosis de 0.2 g/L no mejoraron la eliminación en comparación con la electrocoagulación simple. En condiciones óptimas de densidad de corriente y dosis, la eliminación de AM en un breve tiempo de 5 minutos llegó hasta 97 %.

La concentración inicial de colorante influyó de una forma predecible puesto que el incremento de ésta, propicio que la eficiencia disminuyera tomando en cuenta una densidad de corriente de 2.5 mA/cm^2 . Luego de 60 minutos, en la solución con 300 mg/L de AM se produjo una reducción de 60 % a diferencia de casi 100 % que se consigue cuando se inició con 50 mg/L.

Como alternativa a los tratamientos convencionales para reducción de cromo, Narayanan y Ganesan (2009) propusieron un proceso híbrido de electrocoagulación y adsorción. Las variables que exploraron fueron pH inicial, densidad de corriente, tiempo de tratamiento y concentración de adsorbente.

Agua residual sintética prepararon con dicromato de potasio en solución a una concentración de 1000 ppm. El adsorbente se obtuvo a partir de la cáscara de la yaca uniformizando el tamaño después que se ha molido con tamices de dos tamaños. La electrocoagulación se realizó con electrodos de acero dulce y aluminio. La placa de acero dulce se eligió como ánodo por el alto contenido de hierro que lo caracteriza y como cátodo se designó el material de aluminio. Las dimensiones de la placa confirieron un área de electrodo efectiva de 150 cm². Los electrodos se sujetaron al fondo de la celda con un material no conductor.

Dentro de la celda que se mantuvo agitada a 200 rpm se agregó la solución de dicromato para agregar diferentes dosis de adsorbente en el esquema de ensayos que se había diseñado. El agente colorante difenil carbazida también fue añadido con la intención de poder cuantificar el complejo que forma con el cromo, mediante espectrofotometría a una longitud de onda de 540 nm. Las densidades de corriente fueron 6.7, 13.3, 20 y 26.7 mA/cm² y los tiempos de muestreo 20, 40, 60, 80 y 100 minutos.

La tendencia de remoción respecto a la densidad de corriente, aplicada a lo largo de un tiempo de operación de 100 minutos con 100 ppm de adsorbente, fue similar a una línea recta para los valores de pH. El intervalo examinado contempló incrementos unitarios desde 5 hasta 9. Por tanto, a medida que aumentó la densidad de corriente también aumentó la remoción de cromo.

La incorporación del pH como variable fue esencial puesto que las especies hidróxido dependen de éste parámetro, el cual también influye en la solubilidad del Cr³⁺ y por tanto su remoción. Los autores encontraron que a medida que el pH inicial se aumentó de 5 a 8, la remoción mejoró, pero que después de ese valor disminuyó. Entonces el óptimo se estableció en pH 8. En una condición de 100 ppm de adsorbente y 100 minutos de reacción.

El tiempo de reacción fue identificado como una variable que influyó directamente en la eliminación de cromo debido a la generación en el ánodo de iones Fe²⁺ que a su vez posibilitan la producción de Cr³⁺ y Fe³⁺.

Consecuentemente, se notó que la eliminación de cromo se intensificó paralelamente al tiempo de reacción.

La dosis de adsorbente, analizada en pasos de 20 ppm, reveló el impacto en el abatimiento del cromo, el cual llegó hasta 97 % con una densidad de corriente de 26.7 mA/cm², pH 8, concentración de cromo de 50 ppm, tiempo de operación de 100 minutos y dosis de adsorbente igual a 100 ppm. Por otra parte, se alcanza el 75 % de remoción si se acorta el tiempo a 20 minutos y la dosis a 20 ppm, permaneciendo las demás condiciones iguales.

Adicionalmente, respecto al proceso híbrido de electrocoagulación con adsorción en carbón activado granular, fue supuesto que las isothermas de los modelos de adsorción, por ejemplo Langmuir y Freundlich, no se pueden calcular. Esto se atribuyó al efecto combinado de esos tratamientos en la eliminación de Cr^(VI).

1.6 Modelos de isothermas de equilibrio de adsorción y cinéticos de adsorción

1.6.1 Concepto de adsorción

En el contexto de la depuración de agua, la adsorción es un proceso o fenómeno que involucra la transferencia de una sustancia sólida o líquida hacia la superficie expuesta de un sólido. Un enfoque más habitual define la adsorción como la concentración o enriquecimiento de compuestos químicos en la superficie de un sólido (Worch, 2012; Faust y Aly, 1987) . El sólido se designa como adsorbente y la especie que se adhiere sobre él, adsorbato.

Los adsorbatos que se han eliminado de las soluciones acuosas comprenden orgánicos, orgánicos oxigenados, orgánicos halogenados, inorgánicos, radionúclidos, agentes de aroma y sabor, compuestos organoazufre, petroquímicos, aceites vegetales, productos de fermentación, farmacéuticos, entre otros (Yang, 2003) Por otra parte, los adsorbentes incluyen carbón activado, arcillas, minerales, residuos de agricultura, industriales o domésticos, materiales naturales, productos sintetizados y otros (Grassi *et al.*, 2012).

1.6.2 Modelos de isothermas de adsorción

En el fenómeno de adsorción el adsorbente provoca que progresivamente se saturen los sitios activos del adsorbente. Después que ha transcurrido un período de tiempo, el adsorbente ya no es capaz de retener más adsorbato, por lo que se alcanza un equilibrio. En ese estado el adsorbato se encuentra distribuido en la fase acuosa y en el adsorbente. Las isothermas de adsorción son expresiones matemáticas que tienen como objetivo describir la interacción del adsorbato con el adsorbente. Los parámetros que se obtienen a partir de esas expresiones proveen información para caracterizar las capacidades de adsorción. En la tabla 1.1 se presentan los modelos de isothermas de equilibrio de adsorción más frecuentes.

Tabla 1.1 Modelos de isothermas de equilibrio de adsorción

Modelo de isoterma	Expresión matemática
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
Jovanovic	$q_e = q_m (1 - \exp^{-(K_J C_e)})$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$

Fuente: Wang y Yan, 2011

1.6.3 Modelos cinéticos de adsorción

El tiempo que debe transcurrir para alcanzar el equilibrio de adsorción es variable, en especial por el tipo de adsorbente que se ocupe. La velocidad con la que progresivamente sucede la saturación de las zonas disponibles del adsorbente se refiere a la cinética de adsorción. Los estudios que se realizan sobre este tema son importantes para conocer los mecanismos de transferencia de masa que intervienen en el proceso de adsorción. Asimismo, los parámetros de las expresiones para la transferencia de masa se pueden calcular con los modelos. En la tabla 1.2 se resumen los más comunes.

Tabla 1.2 Modelos cinéticos de adsorción

Modelo cinético	Expresión matemática
Pseudo primer orden	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$
Pseudo segundo orden	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$
Avrami–Erofeev	
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$
Difusión intrapartícula	

Fuente: Liu y Zhang, 2015

CAPÍTULO II

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipotesis

Los niveles de materia orgánica, particularmente el aceite y la DQO, de los efluentes generados por los servicios de lavado y engrasado para vehículos automotores, se pueden reducir mediante un tratamiento integrado por electrocoagulación y electrooxidación, o bien, electrocoagulación y adsorción para llegar hasta concentraciones menores a 100 mg/L de aceite, establecido como límite instantáneo, de la NOM-002-SEMARNAT-1996 (D.O.F., 2003).

2.2 Objetivo general

Disminuir la concentración de aceites de los efluentes de los servicios de lavado y engrasado, hasta 80 %, a través de un tratamiento en dos etapas, electrocoagulación y electrooxidación, o bien, electrocoagulación y adsorción.

2.2.1 Objetivos específicos

- Conocer las características fisicoquímicas de aguas residuales provenientes de servicios de lavado y engrasado.
- Evaluar preliminarmente la electrocoagulación de las aguas residuales en sistemas con agitación y sin agitación.
- Evaluar el efecto que imponen las variables de pH e intensidad de corriente a la electrocoagulación.
- Obtener las curvas de sedimentación del lodo formado en la electrocoagulación con diferentes materiales electródicos.
- Examinar el efecto de pH inicial e intensidad de corriente en la electrooxidación.

- Realizar pruebas de adsorción en modo batch con el efluente de electrocoagulación para aplicar los modelos de isothermas de equilibrio de adsorción y los modelos cinéticos de adsorción.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

METODOLOGÍA

3.1 Plan experimental

En la figura 3.1 se esquematizan las etapas experimentales concernientes al presente proyecto de investigación. El orden en el que se agruparon: 1) electrocoagulación seguido por electrooxidación, 2) electrocoagulación con posterior adsorción y 3) electrocoagulación acoplada con adsorción.

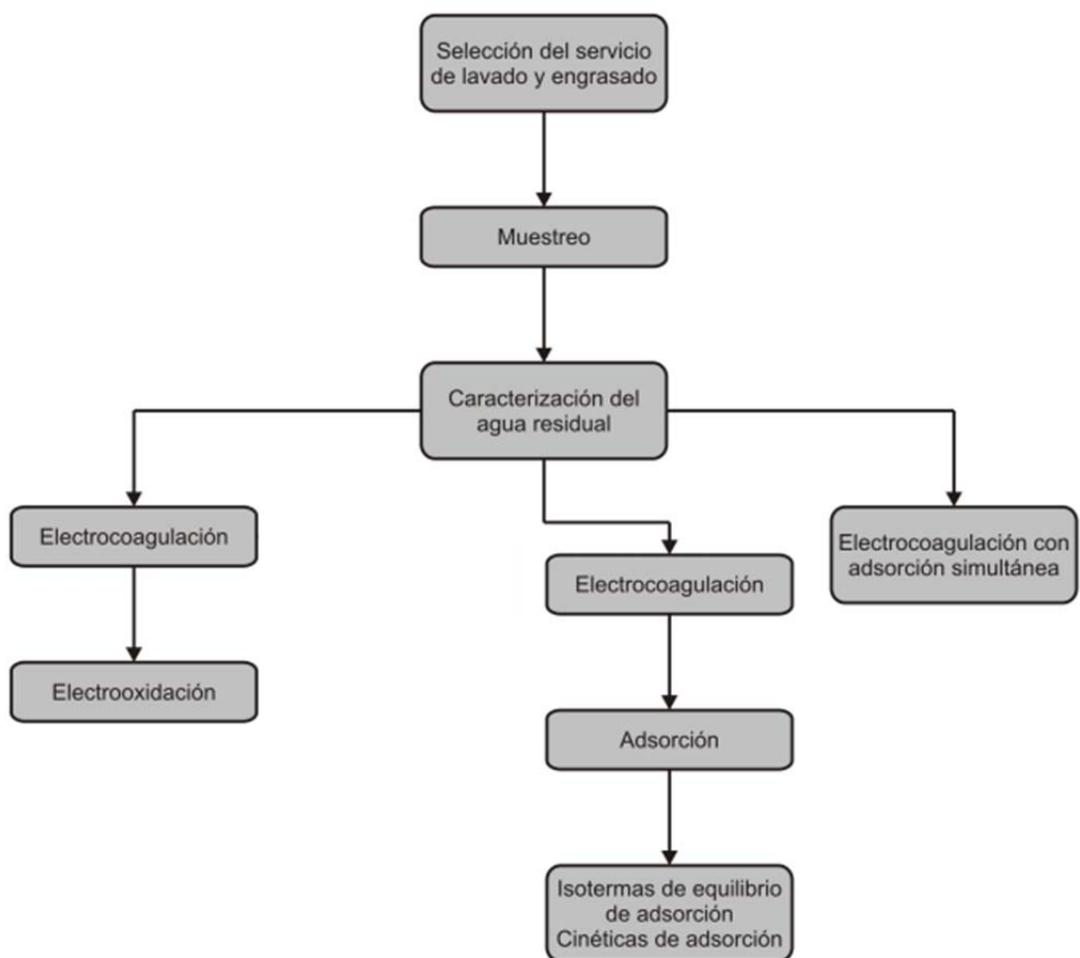


Figura 3.1 Diseño experimental de las fases de la investigación

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Muestreo

El agua residual generada se colectó con ayuda de un tubo de pvc cortado longitudinalmente, colocado justo al término del declive del piso de concreto donde se encuentra el registro del taller y antes de que llegara al conducto que se conecta con el alcantarillado. El tubo fue inclinado para dirigir el líquido hacia uno de sus extremos y llenar continuamente un frasco de vidrio transparente, posteriormente se vaciaba su contenido en una cubeta de plástico de 20 litros. Antes de comenzar a llenar el frasco nuevamente, se dejó un intervalo aproximado de 30 segundos (Rubí, 2007).

Cuando la cubeta se llenaba, en el transcurso del ciclo de lavado, se vertía en una tina con capacidad cercana a 80 litros, continuando con la operación descrita en el anterior párrafo.

Todo el proceso se llevó a cabo intermitentemente con vehículos elegidos aleatoriamente para conseguir un muestreo compuesto. Una vez que se ha acumulado un volumen suficiente de agua, se mezcló abundantemente para homogenizar la materia que contenga antes realizar los análisis o la presedimentación.

3.2.2 Presedimentación del agua residual

El agua residual cruda se sometió a una sedimentación antes de utilizarse en los experimentos de electrocoagulación. El propósito es que los sólidos densos y el aceite libre sean eliminados. El agua debe verterse a un contenedor que se mantenga inmóvil. Después que han transcurrido 30 minutos, el sedimento depositado en el fondo del contenedor, así como la fracción oleosa que haya emergido a la superficie deben ser removidos. El agua remanente que contiene materia suspendida o aceite emulsificado se denominó agua presedimentada. Este procedimiento se ha identificado como susceptibilidad a la separación de aceite según el Instituto Americano del Petróleo (A.P.I., 1990).

3.2.2.1 Adaptación al método original del A.P.I.

En esencia, el método del A.P.I. enfatiza que el agua debe estar en un contenedor que permita que actúe la fuerza de gravedad sin ninguna perturbación externa, y en este caso ya que no se disponía del embudo de separación, en su lugar se usó una tina de casi 80 litros, la cual se ubicó en una posición que facilite la extracción del agua residual con el extremo de una manguera sumergida a una profundidad media después de que había concluido el tiempo de sedimentación de 30 minutos (Rubí, 2007). El líquido con éste arreglo puede succionarse a través de la boca.

3.2.3 Tratamientos electroquímicos

Los componentes utilizados para el montaje de los métodos electroquímicos presentan en la figura 3.2.

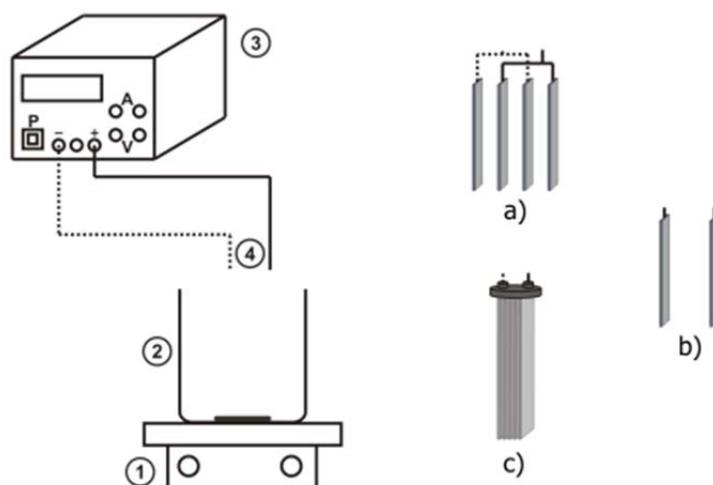


Figura 3.2 Celda electroquímica utilizada 1) placa de agitación, 2) celda electroquímica, 3) fuente de alimentación, 4) electrodos: a) electrocoagulación seguida de electrooxidación, b) electrocoagulación seguida de adsorción y c) electrooxidación.

La celda electroquímica es un sistema abierto a la atmósfera que se opera en modo batch. En el interior de la celda se sitúan los electrodos de material metálico para la electrocoagulación o de diamante dopado con boro (DDB) para la electrooxidación. Asimismo, un volumen conocido de agua residual

se vierte en la celda antes de conectar los electrodos a la fuente de alimentación por medio de cables, los cuales tienen extremos diseñados para sujetar los electrodos (punta caimán) y conectarse a la fuente (punta banana). El area efectiva de los electrodos, independientemente del material, inmersa en la solución y la intensidad de corriente deben conocerse para poder calcular la densidad de corriente. En la tabla 3.1 y 3.2 se exhibe detalladamente las relaciones entre estas variables.

Tabla 3.1 Relaciones de corriente y área de electrodo utilizadas en primer artículo

Etapa	Anodo	Cátodo	Area de un electrodo m ²	Area efectiva electrodo m ²	Area efectiva reacción m ²	Intensidad de corriente A	j A/m ²	J mA/cm ²
EC	Aluminio	Aluminio	0.004864	0.004484	0.008968	0.48	53	5.3
			0.004864	0.004484	0.008968	0.94	105	10.5
			0.004864	0.004484	0.008968	1.42	158	15.8
			0.004864	0.004484	0.008968	1.88	210	21
	Hierro	Hierro	0.004864	0.004484	0.008968	0.48	53	5.3
			0.004864	0.004484	0.008968	0.94	105	10.5
			0.004864	0.004484	0.008968	1.42	158	15.8
			0.004864	0.004484	0.008968	1.88	210	21
EOX	DDB	DDB	0.01025	0.0055	0.0165	0.83	50	5
			0.01025	0.0055	0.0165	1.65	100	10
			0.01025	0.0055	0.0165	2.48	150	15

Celda: Volumen total = 0.0015 m³, volumen ocupado = 0.001 m³ y construcción acrílico

j: Densidad de corriente EC: Electrocoagulación EOX: Electrooxidación DDB: Diamante dopado con boro

Tabla 3.2 Relaciones de corriente y área de electrodo utilizadas en segundo artículo

Etapa	Anodo	Cátodo	Area de un electrodo m ²	Area efectiva electrodo m ²	Area efectiva reacción m ²	Intensidad de corriente A	j A/m ²	J mA/cm ²
EC	Aluminio	Aluminio	0.00825	0.0075	0.0075	0.79	105	10.5
	Cobre	Cobre	0.00825	0.0075	0.0075	0.79	105	10.5
	Zinc	Zinc	0.00825	0.0075	0.0075	0.79	105	10.5

Celda: Volumen total = 0.0015 m³, volumen ocupado = 0.001 m³ y construcción acrílico

j: Densidad de corriente EC: Electrocoagulación

El número de electrodos, material y área expuesta de los mismos en los tratamientos se cambió según los requerimientos de las pruebas. El área fue aquella que permitiera tener valores de densidad de corriente a intervalos aproximadamente iguales, pero cada con dimensiones características según el tipo de electrodos de la electrocoagulación o la electrooxidación. Por otra parte, en la electrocoagulación seguida por la adsorción solamente un valor de densidad de corriente fue ocupado.

La velocidad de agitación en las pruebas electroquímicas y durante las corridas en la adsorción se mantuvo constante e igual a 60 rpm. La agitación se proporcionó con la intención de homogenizar las especies químicas que propician la coagulación de materia suspendida en la electrocoagulación o la degradación de materia orgánica en la electrooxidación.

Para la evaluación del efecto del pH en los métodos electroquímicos se ajustó éste parámetro. Los valores de pH ácidos se prepararon con una solución de HCl y los alcalinos con una solución de NaOH. La concentración de ésta última se llevó hasta 4 molar tomando en cuenta un procedimiento previo (Rubí, 2007). En ambas circunstancias las soluciones se agregaron al agua prácticamente gota a gota para evitar reajustes en el pH en el supuesto que se excediera el valor deseado.

La electrooxidación se aplicó al agua procedente de la electrocoagulación, que se obtuvo extrayéndola con una manguera situada en uno de sus extremos en la zona media de la celda y el otro en una posición que posibilitara la succión. La acción se ejecutó de esta forma para evitar al máximo contaminar el efluente con la nata oleosa de la superficie y los sólidos sedimentados.

3.2.4 Ensayos de sedimentación

A fin de analizar las propiedades de sedimentación del lodo generado en la electrocoagulación se procedió de la siguiente manera:

El agua se vertió hacia una probeta graduada con capacidad de un litro, al momento se rotuló el nivel superior al que llegó y se comenzó con la medición del tiempo con la asistencia de un cronómetro. Visualmente se registró el nivel de la interface sólido-líquido, relacionado con el volumen de la probeta, y el tiempo que había pasado. El procedimiento se continuó hasta que no se distinguieron cambios en el nivel.

Los valores de volumen reunidos se convirtieron a datos de longitud conociendo el equivalente de 10 mL, intervalos marcados en la probeta, a centímetros. Además, la altura inicial del líquido, también en centímetros, se determinó utilizando una regla. De esta manera, se pudieron representar como puntos en una gráfica de relación de alturas contra tiempo.

3.2.5 Caracterización del lodo con SEM y EDX

Los lodos provenientes de la electrocoagulación con el conjunto electródico de aluminio o hierro fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) para obtener la morfología y composición de los lodos secos, respectivamente. Si se desea consultar el principio básico de funcionamiento de ambos métodos puede dirigirse al anexo “A.1 Principio de funcionamiento SEM y EDX”.

3.2.6 Carbón activado granular

El carbón activado granular utilizado no poseía cualidades iguales a las que caracterizan a los productos de proveedores especializados típicos, más bien eran de tipo comercial. Entonces, las partículas del adsorbente estaban destinadas para actuar como filtro de acuarios. Sin embargo, el desempeño y en especial el grado de dureza estaba recomendado por el fabricante “E.S.V productos de acuario”, en Hicksville, New York. El carbón fue lavado tres veces y secado previo a su uso en las pruebas de adsorción en batch.

3.2.7 Adsorción en lote (batch)

Las variantes consistieron en 1) electrocoagulación seguida de adsorción y 2) ejecución simultánea de ambas técnicas. Con el fin de comparar el efecto

de la adsorción en los dos escenarios, se verificó que el pH fuera el mismo al comienzo de los ensayos, ajustando en una situación necesaria.

El volumen de agua ocupado en el enfoque secuencial, electrocoagulación previa a la adsorción, fue de 200 mL. Al vaso que contenía la solución se añadió la cantidad requerida de carbón activado para obtener las diferentes concentraciones y se mantuvo agitado con una cápsula magnética a una velocidad de 60 rpm. Las dosis del adsorbente tomadas en cuenta para las corridas relativas a las isothermas de equilibrio de adsorción fueron 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20 and 22.5 g/L, mientras que para las cinéticas de adsorción 7.5, 15 y 22.5 g/L, elegidas por ser los tres niveles que dividen todo el rango.

En cuanto a la electrocoagulación acoplada simultáneamente con adsorción la dosificación del carbón activado se realizó directamente en la celda electroquímica. Las dosis ocupadas en las pruebas para las cinéticas de adsorción fueron las mismas que se consideraron en este caso. Dos situaciones se diferenciaron respecto del anterior esquema de tratamiento 1) la utilización única de los electrodos de aluminio contra la experimentación efectuada para el cómputo de las isothermas de equilibrio y 2) el tiempo de operación total de 60 minutos con intenciones comparativas de desempeño contra la fase de electrocoagulación simple.

3.2.7.1 Modelos de isothermas y cinéticos de adsorción

Los datos que se obtienen de los experimentos de adsorción, es decir, las cantidades adsorbidas con el tiempo, se ajustaron con modelos de isothermas de equilibrio y cinéticos. En los primeros fueron propuestos Langmuir, Freundlich, Jovanovic y Temkin, en los segundos pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Avrami-Erofeev, Elovich y difusión intrapartícula. Todos estos modelos que se eligieron incorporan dos parámetros, siendo suficientes para intentar describir los datos.

Los modelos se expresaron linealmente para encontrar el valor de los parámetros, eso conllevó que se haya estimado el coeficiente de determinación para probar el ajuste. Asimismo, un estadístico que ha sido

utilizado frecuentemente como información complementaria, pero no por eso menos importante, para verificar la adecuación es el porcentaje de desviación estándar de Marquardt (PDEM).

3.2.8 Métodos de análisis

Los análisis esenciales para monitorear el comportamiento de los métodos electroquímicos fueron la DQO, turbiedad y color. Los tres comprenden una lectura espectrofotométrica. Sin embargo, para la DQO la muestra tiene antes que oxidarse en la mezcla crómica-ácido sulfúrico bajo reflujo cerrado. En la etapa de adsorción del efluente de la electrocoagulación se midió exclusivamente la DQO.

Una vez que se definieron las condiciones óptimas o se estableció el mejor tratamiento, se midió además DQO_s, DBO₅, SAAM, nitratos, nitrógeno amoniacal, sulfatos, cloruros, cloro residual, alcalinidad, aluminio, grasas, sólidos totales, sólidos suspendidos totales, coliformes fecales, pH y conductividad, como se especifica en los métodos estandarizados para el análisis de aguas y aguas residuales (APHA-AWWA-WPCF, 1999).

El fundamento y/o procedimiento ligeramente detallado se describe en el anexo "A.3 Métodos para la determinación de parámetros".

CAPÍTULO IV
RESULTADOS Y DISCUSIÓN
GENERAL

Desde el planteamiento del tema de tesis, la ejecución de los experimentos, el análisis de resultados, la consecución de las conclusiones hasta la escritura estructurada de los artículos, conforman las etapas esenciales de los deberes de un estudiante de doctorado. Es precisamente la última de ellas la que se presenta en esta sección, comenzando con el artículo aceptado, después con el artículo enviado y continuando con una discusión general de ambos.

4.1 Artículo 1 (publicado)

A combined electrocoagulation–electrooxidation process for carwash
wastewater reclamation

Humberto Rubí-Juárez, Carlos Barrera-Díaz,* , Ivonne Linares-Hernández,
Cheikh Fall, B. Bilyeu

A Combined Electrocoagulation-Electrooxidation Process for Carwash Wastewater Reclamation

Humberto Rubí-Juárez¹, Carlos Barrera-Díaz^{2,*}, Ivonne Linares-Hernández³, Cheikh Fall³, B. Bilyeu⁴

¹Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón, intersección Paseo Tolloca S/N, C.P. 50120, Toluca, Estado de México, México

²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM – UNAM, Carretera Toluca-Atacomulco, km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México

³Centro Interamericano de Recursos del Agua, Universidad Autónoma del Estado de México, C.P. 50091, Estado de México, México.

⁴Department of Chemistry, Xavier University of Louisiana, 1 Drexel Dr., New Orleans, LA 70125

*E-mail: cebarrerad@uaemex.mx

Received: 18 December 2014 / Accepted: 19 February 2015 / Published: 24 June 2015

Wastewater from a carwash was treated by a combined electrocoagulation and electrooxidation process. Electrocoagulation is effective at reducing organics, but even more so when coupled with electrooxidation. Electrocoagulation with iron and aluminum produced similar results, but iron imparted color to the solution, so aluminum was used. Aluminum electrocoagulation at pH 7 with a current density of 150 A/m² for 60 min reduced turbidity by 98%, color by 96%, oils by 92%, chemical oxygen demand by 76%, biochemical oxygen demand by 74%, and methylene blue active substances by 56%. The electrooxidation process with BDD electrodes at 210 A/m² for 120 min was effective in reducing chemical oxygen demand 82%, color 81%, methylene blue active substances 81%, biochemical oxygen demand 73%, and chlorides 72%. The combined process was very effective in reducing oils 100%, color 99.3%, turbidity 98.4%, chemical oxygen demand 96%, biochemical oxygen demand 93% and methylene blue active substances 92%. Finally, the organic characteristics of the wastewater are well below the limits set by the governments of Mexico and the US. However, it could also be reused as wash water in the carwash.

Keywords: Boron doped diamond electrodes, carwash wastewater, electrocoagulation, electrooxidation, metal electrodes.

1. INTRODUCTION

Continuous population growth in urban areas increases demand for public services including transportation, which includes private and public cars, trucks and buses. The number of motor

vehicles, in the city of Toluca, Mexico, has increased significantly which led to more car wash facilities. In Mexico, car washes are either automated conveyor type or manual hand-held spray wand. Customers can choose either exterior only wash of just the body or full service including the engine and chassis. The wastewater is complex and varies substantially. In addition to detergent and dirt, there are varying amounts of grease, oil, emulsified oil, heavy metals, and organic pollutants, which can foul or pass through traditional municipal wastewater treatment processes causing environmental issues [1–6].

The free oils can be readily separated from the aqueous phase by physical processes. The simplest method uses the conventional oil-water separator endorsed by API (American Petroleum Institute). In this system, oily wastewater is dumped into a holding tank for gravity separation of the oil, which is subsequently skimmed from the water surface. In addition to the API separator, there are two other common gravity separators - the corrugated plate interceptor (CPI) and the parallel plate inceptor (PPI) [1, 7]. With any oil-water separator the emulsified oil is not removed, so it remains in the separator's aqueous phase which goes into the public sewer system [1, 4].

Oil in emulsion may be broken commonly by chemical or physical methods. Chemical methods are the most widely used in the treatment of emulsions in oily wastewater. Chemical treatment of an emulsion may be accomplished in two different ways, through direct destabilization of the dispersed oil droplets or the destruction of emulsifying agents at the interface. In both cases the oil droplets coalesce forming an oil layer that can be mechanically removed [8]. The most frequently used agents for de-emulsification are various salts of calcium, aluminum and iron. The process usually consists of a rapid mixing stage to optimize homogenization of the coagulant in the wastewater, then slow mixing to promote drop growth [9].

Chemical coagulation is commonly used to treat oily wastewater. In research studies of breaking oil-water emulsions by inorganic salts, the removal efficiencies were around 90% when wastewater from steel and metal-finishing industries [10], car washes [4] and grease filter wash water [11] was treated. Likewise, chemical coagulation of synthetic wastewater prior to dissolved air flotation reduced more than 90% of the initial oil content [12, 13].

On the other hand the electrochemical process of electrocoagulation has proven to be effective for wastewater treatment and water purification [14]. This technique has several advantages as compared to traditional chemical methods in terms of use of simple equipment, ease of operation and reduction of added chemicals. Furthermore, flocs formed by electrocoagulation tend to readily settle and are produced in smaller quantities compared with traditional chemical treatment [15, 16]. It has been used to successfully treat numerous wastewaters including leachate from solid wastes, municipal wastewater, industrial wastewater and wastewater contaminants such as phenol, oil, boron, petroleum hydrocarbons, fluoride, black liquor and reactive dyes [17, 18].

Additionally, electrooxidation using boron-doped diamond electrodes (BDD) has been recently used for industrial wastewater treatment and the destruction of organic pollutants in aqueous effluents [19–25]. BDD electrodes exhibit very high over-potentials -1.5 to +2.3 V, inert surfaces with low adsorption properties, and remarkable corrosion stability, even in strongly acidic media.

Despite the efficiency shown by electrocoagulation and electrooxidation treatment of wastewater with several pollutants, its application as a possible technique for the treatment of car wash wastewater is rather scarce in the literature. Therefore, this research was focused on evaluation of these electrochemical processes as a way to break the emulsified oil and oxidize soluble organic compounds of the effluent from carwashes, exploring the effect of current density, pH and reaction time.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Wastewater samples

The wastewater samples were obtained at the outflow streams from a car wash in Toluca, Mexico. Samples of wastewater were collected in glass containers and cooled to 4 °C, then transported to the laboratory for analysis and electrochemical treatment. Wastewater initial pH was adjusted before the electrochemical processes by adding the required amount of 1 M H₂SO₄ or 1 M NaOH. The parameters analyzed are shown in Table 1.

2.2. Preliminary sedimentation of wastewater

The wastewater used in this research was subjected to sedimentation before carrying out electrochemical treatments. The assay was performed with a separation funnel with six-liter capacity which is filled to approximately 90% of its volume. The sample was allowed to settle in the funnel for 30 minutes. At the end of that time, the oil fraction was skimmed off and the sediment in the bottom was removed. The remaining liquid contains emulsified oil and unsettled suspended solids and is referred to as “settled” water, which was subsequently used as the influent of the electrochemical processes.

2.3. Electrocoagulation treatments

The electrochemical cell used in electrocoagulation step was an acrylic container with internal dimensions of 0.1 x 0.1 x 0.15 m, as shown in Fig. 1. Four aluminum or iron plates, with dimension of 0.128 × 0.019 × 0.0012 m were used in the reactor as electrodes (partially immersed). The corresponding area for each electrode was 0.00486 m². The spacing between electrodes was 0.01 m with a gap of 0.008 m between the bottom of the electrodes and the base of the cell for the movement of the magnetic stirrer. All the runs were performed with 1 liter of wastewater in the electrochemical cell. The current density was controlled by a BK Precision 1621A digital DC power supply. Samples of the liquid were taken periodically and analyzed for COD and turbidity. Settled wastewater pH was adjusted to the desired value by addition of H₂SO₄ or NaOH solutions.

2.4. Electrooxidation treatments

Electrochemical oxidation was performed using the same acrylic container. Five 0.205 x 0.025 x 0.003 m Boron Doped Diamond (BDD) electrodes on silicon substrates (Condias brand) were used. Two of the electrodes served as cathodes and three as anodes, yielding a surface area of 0.0165 m² for oxidation (partially immersed). The electrode spacing was 0.003 m with an 0.008 m gap at the bottom. The treated liquid volume, stirring, power supply, and pH adjustment were the same as in the previous electrocoagulation process.

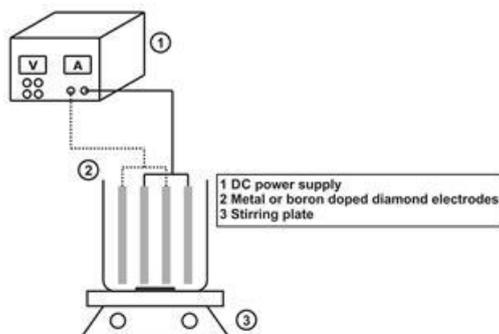


Figure 1. Schematic diagram of electrochemical device.

2.5. Methods of analysis

The effect of the electrochemical treatment was determined by analysis of the total chemical oxygen demand (COD_T), turbidity and color at different time intervals. COD was determined through oxidation by the mixture of chromic-sulfuric acid in closed reflux and spectrophotometric reading while turbidity and color through spectrophotometry. However, once the optimal conditions were found, the raw and treated wastewater samples were also analyzed for soluble chemical oxygen (COD_S), demand biochemical oxygen demand (BOD₅), methylene blue active substances (MBAS), nitrates, ammoniacal nitrogen, sulfates, chlorides, chlorine residual, alkalinity, aluminum (by atomic absorption spectroscopy), oil & grease (O&G) and total dissolved solids (TDS) (gravimetrically), as indicated in standard methods for examination of water and wastewater [26]. Conductivity and pH with an electrochemical meter.

2.6. Sludge characterization

The sludge produced by the electrocoagulation process was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) on a Phillips XL-30 microscope to determine the composition and structure of the dried solids. SEM provides images of surface feature while EDS offers *in situ* chemical analysis.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Influence of initial pH on electrocoagulation process

The pH influences the electrocoagulation process performance because the initial pH affects the stability of the generated hydroxide species [27]. The influence of initial pH on the removal of COD_T and turbidity was studied in the range 6 to 10. Figure 2 clearly shows the effect of pH on these parameters. In the pH range investigated turbidity removal was higher than that for COD_T when either iron or aluminum electrodes were used. The best removal percentages achieved with aluminum electrodes were 99 and 78% in terms of turbidity and COD_T, respectively. Both occurred at an initial pH value of 7. This behavior is attributed to the aluminum hydroxide product being soluble in acidic or basic solution due to its amphoteric nature. Similar results have been obtained by other authors [28]. With iron electrodes there was a similar decrease in turbidity and COD_T at pH 7 compared to pH 10, consistent with other research [29]. The turbidity and COD_T removals for iron were around 97 and 76%, respectively.

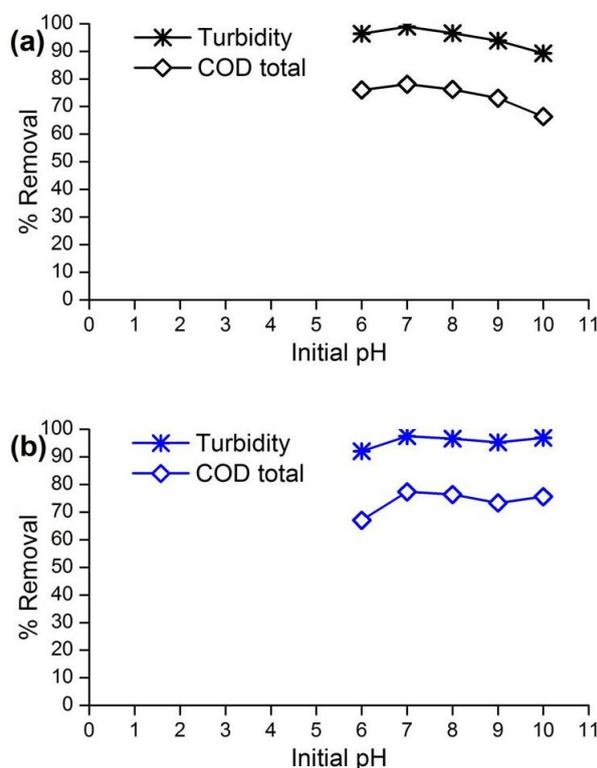


Figure 2. The effect of pH on the COD_T and turbidity removal of (a) aluminum and (b) iron electrocoagulation process. The current density was 105 A/m² during the reaction time of 60 min.

One drawback was the notorious yellowish green color remaining in the water after treatment with iron electrodes; therefore electrooxidation assays were conducted only with aluminum electrodes.

3.2. The effect of applied current density on electrocoagulation process

The current density is a parameter that has a major effect on the electrocoagulation efficiency. Therefore, experiments were carried out by varying the current density between 53 and 210 A/m² in order to investigate its effect on COD_T and turbidity removal for iron and aluminum electrodes. As shown in Fig. 3, aluminum electrodes achieved a maximum turbidity reduction of 95% and COD_T reduction of 84%, at a current density of 210 A/m² and pH 7 in 60 minutes. The iron electrodes (Fig. 3b) yielded 94 and 80%, respectively, under the same conditions. This result agrees with previous investigations in which an increase in the current density produces higher removal efficiencies [30, 31]. Conversely, if the current density decreases, the time required to achieve similar efficiencies increases. It is important to note that the current density has an impact on operating costs, so it is necessary to select a value of current density for efficient treatment and minimum cost. The current density of 105 A/m² is a reasonable compromise in this application because higher values show only small improvements.

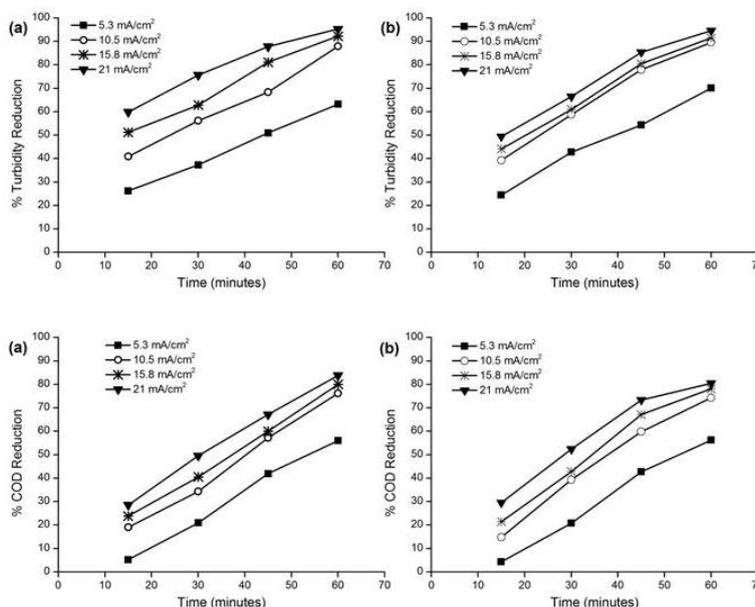
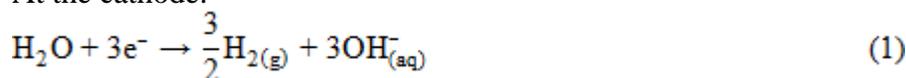


Figure 3. The effect of current density on COD_T reduction for electrocoagulation with (a) aluminum and (b) iron electrodes at an initial pH of 7.

In electrocoagulation, an electrode is oxidized continuously while the electric current is applied. The process of oxidation leads to the release of metal ions. These ions disrupt the stability of suspensions and emulsions and facilitate particle agglomeration and separation. If an aluminum electrode is used, the reactions are as follows [32, 33]:

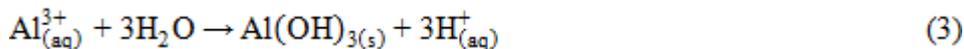
At the cathode:



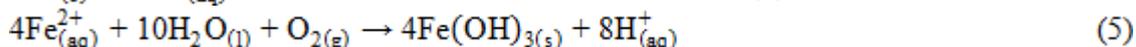
At the anode:



In the solution:



For iron oxidation, the cathode reaction is similar, producing iron(II) ions, but the iron(II) hydroxide is produced at the anode rather than in solution. The anode reaction has been proposed by the mechanism [34]:



3.3. Influence of initial pH on electrooxidation process

The effect of initial pH on COD_T reduction by electrooxidation was evaluated for pH values between 6 and 10. As shown in Fig. 4, the COD_T reduction is similar for pH 6, 7, and 8, and decreases significantly above 8. This observation is consistent with other work [35] and is attributed to oxygen evolution during the process. Since the electrocoagulation process is most effective at an initial pH of 7 and the pH rises to 8 during the process, an initial pH of 8 for the subsequent electrooxidation would be convenient, since no pH adjustments would be necessary. The electrooxidation process seems to be effective at pH 6, 7, and 8. Therefore, pH was used as the initial pH for electrooxidation.

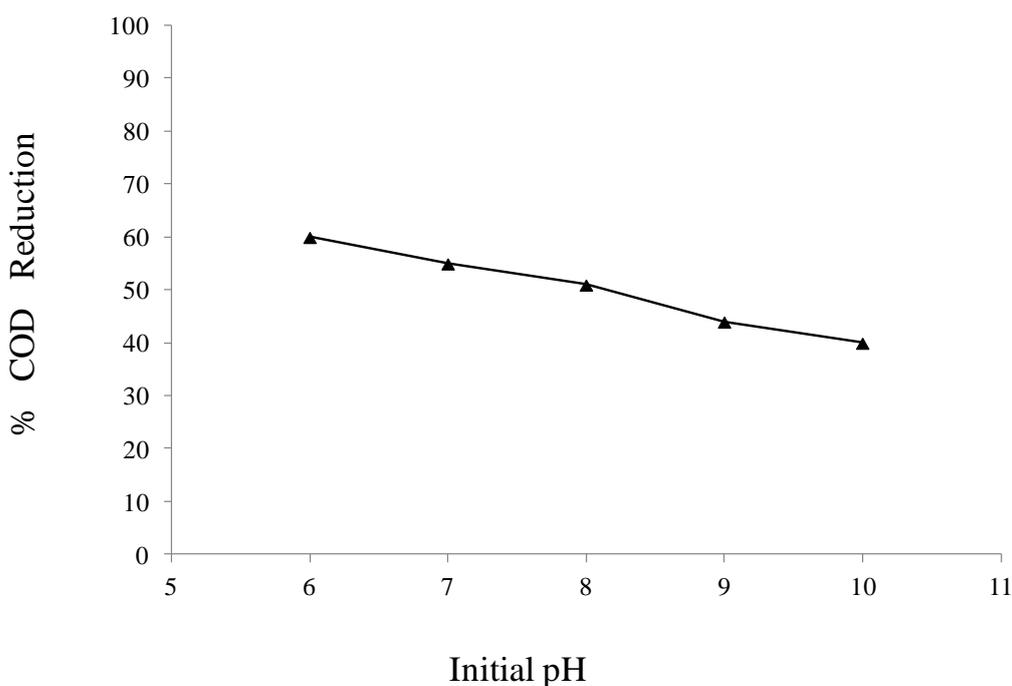
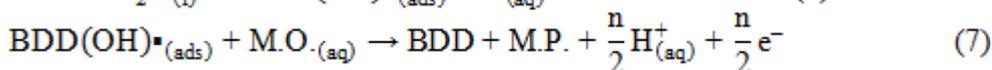
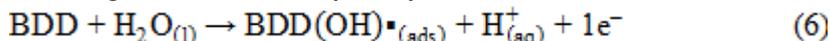


Figure 4. The effect of pH on the COD_T removal with Al electrodes. The current density was 105 A/m² and the reaction time of 60 min.

3.4. The effect of applied current density on electrooxidation process

The effect of current density on the COD_T and color removal from the electrocoagulation effluent is shown in Fig. 5. COD_T and color reduction increases somewhat linearly in time for all three current densities, with higher current density showing proportionally higher reductions. With a current density of 150 A/m² and 120 min of treatment, electrooxidation reduced the COD_T and color of the electrocoagulation effluent by 76 and 88%, respectively. The proposed mechanism for organic compounds oxidation with the concomitant oxygen evolution takes place on the surface of the BDD electrode through formation of hydroxyl radicals. The reactions are as follows:



where M.P. are the products of mineralization. Organic contaminants (M.O.) are mainly degraded by the hydroxyl radical (OH•) having a high oxidizing power (E° = 2.80 V). It has been proposed that the electrochemical oxidation of organic compounds involves the formation of carboxylic acids before carbon dioxide [36].

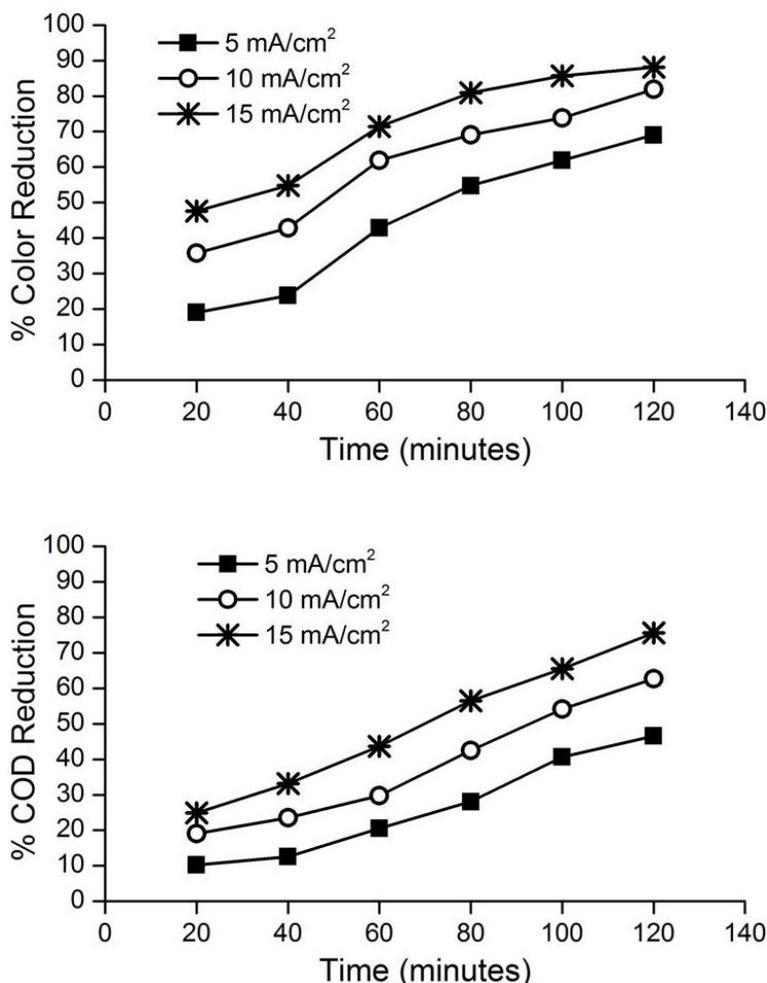


Figure 5. The effect of current density on the color and COD_T removal by electrooxidation with Al electrodes.

3.5. Residual contaminants level before and after the electrochemical treatments

The values of the parameters of the car wash wastewater before and after the electrocoagulation and electrooxidation processes and the upper limit allowed by the Mexican official standard [37] are presented in Tab. 1. The values after electrocoagulation and electrooxidation are based on the best conditions for each treatment. For electrocoagulation, the current density, reaction time and initial pH were 105 A/m², 60 minutes and 7, respectively, while for electrooxidation they were 150 A/m², 120 minutes and 8, respectively. The consecutive decrease of concentration/quantity of these parameters is clear. After electrocoagulation, the organic parameters COD_T, COD_S and BOD₅, decreased by about 75%, while the O&G and MBAS were reduced by 92 and 56%, respectively. The turbidity and color removal were around 96%, while alkalinity and sulfates decreased 50% and the chlorides reduction was 30%. Subsequent electrooxidation reduced the electrocoagulation effluent COD_T, color, and MBAS by over 80%, the BOD₅ and chlorides by over 70%, the COD_S and aluminum by over 60%, and eliminated the little O&G left. However, it had little effect on the conductivity, alkalinity, ammoniacal nitrogen, and total solids.

The combined electrocoagulation-electrooxidation system completely eliminated O&G and reduced color by over 99%, turbidity by over 98%, COD_T by 96%, BOD₅ by 93%, MBAS by 92%, Al by 90%, COD_S by 89%, and chlorides by 80%. However, it only reduced sulfates by 68%, alkalinity by 51%, ammoniacal nitrogen by 50%, total solids by 46%, and conductivity by 11%, and it actually produced residual chlorine. The reduction in chlorides and increase in residual chlorine is due to the formation of hypochlorite through indirect oxidation of chloride ions [38]. Chlorine is easily produced in wastewater containing chloride and plays a very important role in the electrolysis of many actual wastes.

Chlorine is produced on the anode surface (8) and it suffers disproportionation (9) to hypochlorous acid, and hydrolysis to hypochlorite (10) [39].



Production of chlorates may occur either electrochemically (11) or chemically (12-13) [39].



In BDDelectodes perchlorate is formed during the electrolysis, because of the action of hydroxyl radicals [39].



The combined system seems most effective on organic pollutants. In particular, the final concentration of BOD₅ was below the EPA allowed value, corresponding to guidelines under the condition for restricted urban reuse [40].

Table 1. Physical and chemical parameters measured in settled wastewater and after each treatment step

Parameter	Settled wastewater	Electrocoagulation	Electrooxidation	Maximum contaminant level (DOF)	Maximum contaminant level (EPA)
pH	7.30	8.00	8.33	–	–
Conductivity (ms/cm)	796.00	715.00	712.00	–	–
COD _T (mg O ₂ /L)	1295.00	306.00	56.00	–	–
COD _S (mg O ₂ /L)	488.00	147.00	55.00	–	–
Color (Pt Co units)	4200.00	160.00	30.00	–	–
Turbidity (NTU)	898.00	17.00	14.00	–	–
Alkalinity (mg/L CaCO ₃)	259.70	134.26	126.42	–	–
Aluminium (mg/L)	38.25	9.10	3.68	–	–
Chlorides (mg/L)	26.32	18.92	5.35	–	–
Chlorine residual (mg/L)	Not detected	1.00	42.50	–	–
BOD ₅ (mg O ₂ /L)	150.96	39.36	10.56	20 mg/L	5–30 mg/L
O&G	368.82	29.00	Not detected	15 mg/L	–
Nitrates (mg/L NO ₃ -N)	< 5.00	< 5.00	< 5.00	–	–
Ammoniacal nitrogen (mg/L NH ₃ -N)	1.14	0.52	0.54	–	–
MBAS (mg/L)	68.33	30.00	5.60	–	–
Total solids (mg/L)	1299.00	719.00	705.00	–	–
Sulfates (mg/L)	585.45	248.86	188.26	–	–

3.6. Sedimentation tests after electrocoagulation

The wastewater treated by electrocoagulation for 60 minutes was poured into a glass graduated cylinder to observe sedimentation characteristics. During the sedimentation test the interface between the liquid and solids was clearly distinguished, which is typical in a zonal or delayed settling mechanism. The assay was performed taking into account different initial pH values with aluminum and iron electrodes separately.

The dimensionless ratio estimated with H/H_0 , the height of the interface at time t divided by the initial height of the graduated cylinder, vs. settling time is shown in Fig. 6. The range of initial pH values was from 7 to 11. At the beginning, the flocs formed have a marked spacing among them to fall

freely through the graduated cylinder. A clearly distinguishable solid-liquid interface was observed in all experiments as well as a decrease in the settling rate as a function of time. As expected, sedimentation at the end took place by compression mechanism. A slightly faster sedimentation was achieved at pH 9, 10 and 11 compared with the other pH values. Moreover, the electrode type was influential in settling time (Fig. 6a vs Fig. 6b). When aluminum electrodes are used, sedimentation is slower compared to iron electrodes, regardless of the solution pH. An explanation of this is due to the density difference of the two metals used, iron is almost three times denser than aluminum, in turn producing denser flocs which settle in less time. Finally, one can notice high sedimentation levels, 85% in 45 minutes with iron electrodes to a pH value of 10, or 68% under the same conditions but with aluminum electrodes [41].

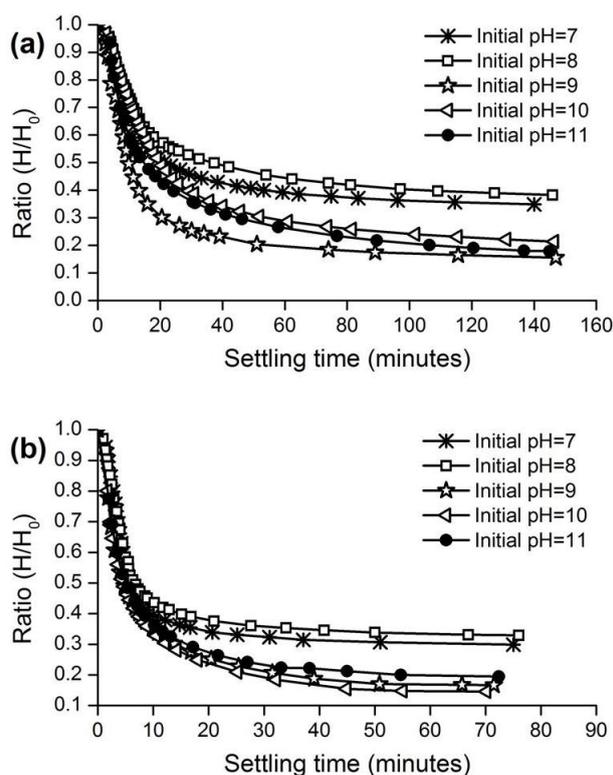


Figure 6. Sedimentation of sludge obtained in (a) aluminum and (b) iron electrocoagulation process at 105 A/m² of current density.

3.7. Sludge characterization

The sludge generated by electrocoagulation was analyzed for particle shape and elemental composition. After settling and compacting, the liquid was decanted and the solid sludge was sun-dried in a glass jar. The SEM/EDS spectra for the aluminum and iron electrocoagulation are shown in Fig. 7. Elements such as C, O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe were identified. The figures reveal that the weight percentage of aluminum in the sludge is higher if aluminum electrodes are used, just as there is more iron in the iron electrocoagulation sludge. This presumably represents evidence of hydroxide

species formation such as $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ and $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ to destabilize and precipitate suspended matter [42].

Sludge produced images with aluminum and iron electrodes taken by a scanning electron microscope are shown in Fig. 7. The morphology indicates that aluminum electrodes produced dustier and smaller aggregates than those generated by the iron electrodes.

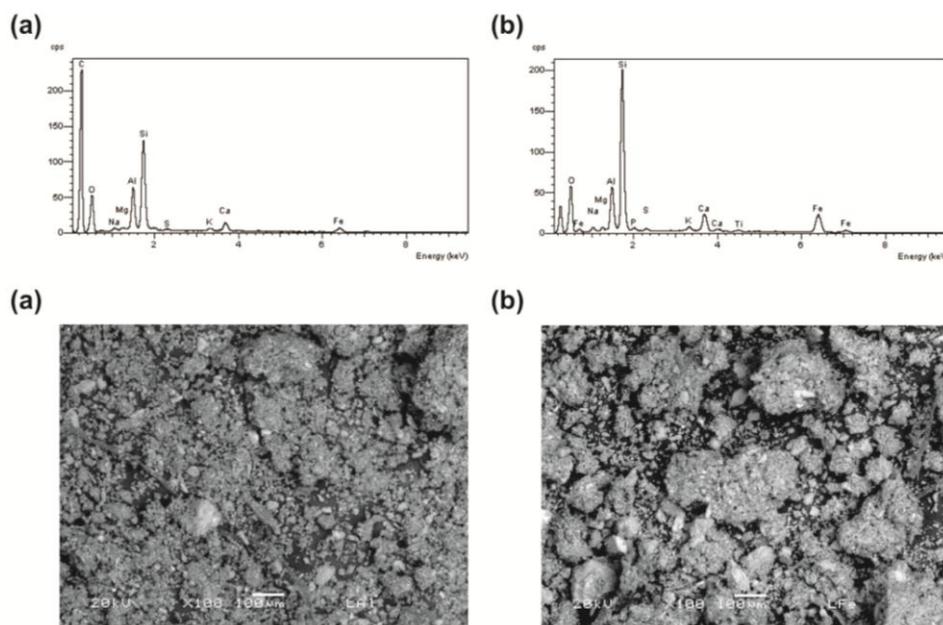


Figure 7. Elemental analysis and micrographs of the sludge generated by (a) aluminum and (b) iron electrocoagulation process. The current density was 105 A/m^2 , the initial pH of 7 and the reaction time of 60 min.

4. CONCLUSIONS

A sequential combined electrocoagulation–electrooxidation process was used for the treatment of car wash wastewater. The electrocoagulation step was very effective in reducing color, turbidity, and O&G with either iron or aluminum electrodes. Aluminum was pH dependent with maximum effectiveness at pH 7, but iron was rather pH independent. With a current density of 210 A/m^2 applied for 60 minutes at an initial pH of 7, turbidity decreased 94.5 and 95.3% and COD dropped 81 and 84% with iron and aluminum electrodes, respectively. The sludge from the iron settled faster, but the aluminum didn't generate any appreciable color to the solution. Therefore, aluminum was used for the electrooxidation experiments. Since electrocoagulation was most effective at an initial pH of 7 (the initial pH of the wastewater as received) and the electrooxidation was fairly pH independent, the process was done without adjusting the pH.

The combined process was very effective in reducing O&G (100%), color (99.3%), turbidity (98.4%), COD_T (96%), BOD_5 (93%), MBAS (92%), Al (90%), and COD_S (89%). It was less effective at reducing chlorides (80%), sulfates (68%), alkalinity (51%), total solids (46%), and conductivity

(11%). The combined system is very effective on organics (detergents, soaps, oils, greases, etc.), but less effective on inorganics. The organic characteristics of the wastewater (COD, BOD₅, O&G) are well below the limits set by the governments of Mexico and the US. Thus, this treated wastewater could be safely discharged. However, it could also be reused as wash water in the car wash. With the detergents and organics removed it could easily be reused in the wash cycle, but the presence of inorganics restricts its use in the rinse cycle.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to gratefully acknowledge the National Science and Technology Council of Mexico (CONACyT) who funded this research (153828) as well as to the carwash shop owners for their help and cooperation during collection of wash wastewater.

References

1. S. Panpanit, C. Visvanathan and S. Muttamara, *Water Sci. Technol.*, 41 (2000) 109.
2. D. Mazumder and S. Mukherjee, *IJESD*, 2 (2011) 64.
3. C. In-Soung, C. Chang-Mo and H. Seung-Ho, *Desalination*, 133 (2001) 225.
4. H. Rubí, C. Fall and R. E. Ortega, *Water Sci. Technol.*, 59 (2009) 2359.
5. R. Zaneti, R. Etchepare and J. Rubio, *J. Clean. Prod.*, 37(2012) 115.
6. M. Bujang, N. A. Ibrahim and A. Eh Rak, *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, 6 (2012) 748.
7. C. L. Yang, *Sep. Purif. Technol.*, 54 (2007) 388.
8. J. M. Benito, G. Ríos, C. Pazos and J. Coca, *Trends. Chem. Eng.*, 4 (1998) 203.
9. J. C. Crittenden, R. Rhodes, D. W. Hand, K. J. Howe and G. Tchobanoglous, *Water treatment principles and design*, Wiley, New Jersey (2012).
10. G. Ríos, C. Pazos and J. Coca, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 138 (1998) 383.
11. A. E. Ghaly, A. Snow and B. E. Faber, *Can. Biosyst. Eng.*, 48 (2006) 13.
12. A. A. Al-Shamrani, A. James and H. Xiao, *Water Res.*, 36 (2002) 1503.
13. A. I. Zouboulis and A. Avranas, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 172 (2000) 153.
14. C. Barrera-Díaz, B. Bilyeu, G. Roa and L. Bernal-Martinez, *Sep Purif Rev*, 40 (2011) 1.
15. C. Barrera-Díaz, G. Roa-Morales, L. Ávila-Córdoba, T. Pavón-Silva and B. Bilyeu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 34.
16. C. Barrera-Díaz, F. Ureña-Nuñez, E. Campos, M. Palomar-Pardavéc and M. Romero-Romo, *Radiat. Phys Chem.*, 67 (2003) 657.
17. U. T. Un, A. S. Kopalal and U. B. Ogutveren, *J. Environ. Manage.*, 90 (2009) 428.
18. S. O. Giwa, S. Ertunc, M. Alpbaz and H. Hapoglu, *Int. j. adv. sci. technol.*, 5 (2012) 23.
19. H. B. Suffredinia, V. A. Pedrosa, L. Codognoto, S. A. S. Machado, R. C. Rocha-Filho and L. A. Avaca, *Electrochim Acta*, 49 (2004) 4021.
20. M. Panizza, A. Kapalka and C. Comninellis, *Electrochim Acta*, 53 (2008) 2289.
21. M. Mascia, A. Vacca, A. M. Polcaro, S. Palmas, J. R. Ruiz and A. Da Pozzo, *J Hazard Mater*, 174 (2010) 314.
22. M. Panizza, E. Brillas and C. Comninellis, *J. Environ. Eng. Manage.*, 18 (2008) 139.
23. V. Santos, J. Diogo, M. J. A. Pacheco, L. Ciriaco, A. Morão and A. Lopes, *Chemosphere*, 79 (2010) 637.
24. B. Nasr, T. Hsen and G. Abdellatif, *J Environ Manage*, 90 (2009) 523.
25. S. Velazquez-Peña, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, C. Barrera-Díaz and B. Bilyeu, *Fuel*, 110 (2013) 12.
26. APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 20th ed American Public Health Association, Washington, DC (1999).

27. M. Y. A. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga and D. L. Cocke, *J. Hazard. Mater.*, 84 (2001) 29.
28. O. Abdelwahab, N.K. Amin and E-S. Z. El-Ashtoukhy, *J. Hazard. Mater.*, 163 (2009) 711.
29. M. Kobya, O.T. Can and M. Bayramoglu, *J. Hazard. Mater.*, 100 (2003) 163.
30. M. Nasrullaha, L. Singhb and Z. A. Wahida, *EEEJ*, 1 (2012) 27.
31. D. Sharma, *Int J ChemTech Res.*, 6 (2014) 860.
32. M. H. El-Naas, S. Al-Zuhair, A. Al-Lobaney and S. Makhlof, *J Environ Manage.*, 91 (2009) 180.
33. A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu and M. M. Kocakerim, *J. Hazard. Mater.*, 149 (2007) 475.
34. X. Xu and X. Zhu, *Chemosphere*, 56 (2004) 889.
35. E-S. Z. El-Ashtoukhy, N. K. Amin and M. H. Abdel-Aziz, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 11137.
36. C. Comninellis and G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York, (2010).
37. DOF, *Norma Oficial Mexicana, NOM-003-SEMARNAT-1997*, Diario Oficial de la Federacion, México (in Spanish), (2003).
38. L. R. Czarnetzki and L. J. J. Janssen, *J Appl Electrochem*, 22 (1992) 315.
39. C. Barrera.Díaz, P. Cañizares, F. J. Fernández, R. Natividad and M. A. Rodrigo J. Mex. Chem Soc. 58 (2014) 256.
40. EPA, *Manual guidelines for water reuse EPA/625/R-92/004*, Washington, DC (1992).
41. B. Mazumdar and P. K. Chaudhari, *Desalin Water Treat.* (2014).
42. D. S. Ibrahim, N. Sakthipriya and N. Balasubramanian, *Water Sci. Technol.*, 66 (2012) 2533.

© 2015 The Authors. Published by ESG (www.electrochemsci.org). This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

4.2 Artículo 2 (enviado)

Adsorption-assisted electrocoagulation of real car wash wastewater
with equilibrium and kinetic studies

Humberto Rubí-Juárez,*, Carlos Barrera-Díaz, Manuel A. Rodrigo,
Fernando Ureña-Nuñez

Manuscript Number:

Title: Adsorption-assisted electrocoagulation of real car wash wastewater with equilibrium and kinetic studies

Article Type: SI: IMCCRE 2016

Keywords: Electrocoagulation, adsorption, carwash wastewater, metal electrodes, equilibrium isotherms, kinetic models

Corresponding Author: Dr. Humberto Rubi,

Corresponding Author's Institution: UAEMEX

First Author: Humberto Rubi

Order of Authors: Humberto Rubi; Carlos Barrera-Díaz; Manuel A. Rodrigo; Fernando Ureña-Nuñez

Abstract: The oily wastewater from car washes hinders the operations in water treatment plants. The elimination of carbonaceous or oily matter from car wash wastewater through an electrocoagulation process followed by an adsorption step and simultaneous electrocoagulation-adsorption processes were evaluated. The COD removal was 78, 71 and 76% using aluminum, zinc and copper electrodes, respectively, while the turbidity reached 92, 78 and 90% with the same electrodes after 60 minutes of electrocoagulation at a current density of 10 mA/cm². After adsorption with commercial granular activated carbon using a dose considered of 22.5 g/L, percentages of 99, 97 and 98% were reached, respectively. The coupling between electrocoagulation and GAC at concentrations of 7.5, 15 and 22.5 g/L allowed COD to decrease to 86, 91 and 94% and turbidity to 96, 97 and 98% using aluminum electrodes. The order in which the models best fitted the experimental data was: Jovanovic > Langmuir > Freundlich > Temkin for the adsorption isotherms and pseudo second order > Avrami-Erofeev > Elovich > pseudo first order > intraparticle diffusion for the adsorption kinetics. Finally, residual parameters values in the treated water were lower than the limits set by the Mexican official standard, even enabling water reuse for the washing of automobiles' chassis.

Suggested Reviewers: Mehmet A. Oturan Ph.D.

Full Professor, Environmental research, Université Paris-Est Marne-la-Vallée

mehmet.oturan@u-pem.fr

He has extensive experience in the area of advanced oxidation processes

Carlos A. Martínez-Huitile Ph.D.

Associate Professor, Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Norte

carlosmh@quimica.ufrn.br

His research interests include electrochemical technologies for water treatment and others

Jose R. Rangel-Mendez Ph.D.

Head of Environmental Sciences Division, Environmental Sciences Division,
The Potosino Institute of Science and Technology
rene@ipicyt.edu.mx
Research experience in adsorption processes

Roberto Leyva-Ramos Ph.D.
Full-time professor, Department of Chemical Engineering, Autonomous
University of San Luis Potosí
rlr@uaslp.mx
Experience in Adsorption and Mass Transfer in Porous Materials

Ignacio Sirés Ph.D.
Tenured Assistant Professor, Physical Chemistry in the Faculty of
Chemistry, Universitat de Barcelona
i.sires@ub.edu
Experience in environmental electrochemistry for
wastewater treatment

Toluca, Estado de México, May 5th, 2016

Dr Eric Suuberg

Brown University, Providence, Rhode Island, USA

Regional Editor for North America, South America

Dear Dr. Eric Suuberg:

Please receive the paper entitled “Adsorption-assisted electrocoagulation of real car wash wastewater with equilibrium and kinetic studies”, for possible publication in your prestigious journal. This article is the full work of the presentation within the International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering.

Attached at this communication please find enclosed the invitation letter

Sincerely

Dr Humberto Rubí Juárez

juarezrubi@yahoo.com.mx



**"International-Mexican Congress
on
Chemical Reaction Engineering"**

Invitation to submit full manuscript for the Special Issue of FUEL

Dear Colleague,

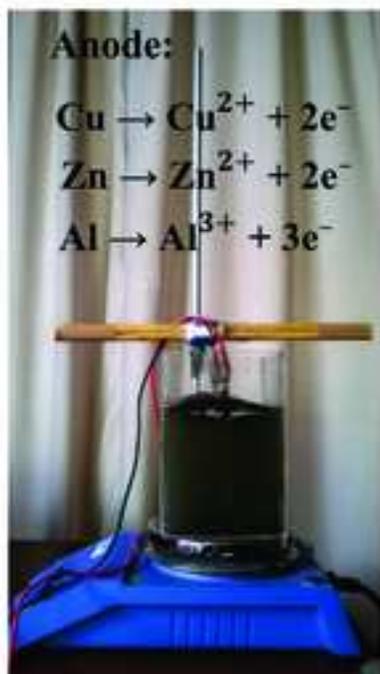
We are very pleased to invite you to submit the full manuscript version of the 2-page accepted abstract that you kindly sent us to be presented at the IMCCRE 2016.

Please attach this letter when submitting your paper, so that it can be identified as manuscript for FUEL IMCCRE 2016 Special Issue.

We look forward to welcoming you and your co-author(s) to IMCCRE 2016 in Querétaro this June 2016.

Sincerely yours,

**Jorge Ancheyta
Chairmen of IMCCRE 2016**



+



Adsorption equilibrium
and kinetic models

Treatment composed by
electrocoagulation and adsorption

1 Adsorption-assisted electrocoagulation of real car wash wastewater with
2 equilibrium and kinetic studies
3

4 **Humberto Rubí-Juárez^{a,*}, Carlos Barrera-Díaz^b, Manuel A. Rodrigo^c, Fernando**
5 **Ureña-Nuñez^d**

6 ^aFacultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón, intersección Paseo Tollocan
7 S/N, C.P. 50120, Toluca, Estado de México, México

8 ^bCentro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM – UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco,
9 km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México

10 ^cDepartment of Chemical Engineering, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha,
11 Campus Universitario s/n, 13071 Ciudad Real, Spain

12 ^dInstituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo,
13 C.P. 11801, México, D.F., México

14 *E-mail: juarezrubi@yahoo.com.mx
15

16 **Keywords:** *Electrocoagulation, adsorption, carwash wastewater, metal electrodes, equilibrium isotherms, kinetic models*
17
18
19

20
21 **Abstract**

22 The oily wastewater from car washes hinders the operations in water treatment plants. The
23 elimination of carbonaceous or oily matter from car wash wastewater through an
24 electrocoagulation process followed by an adsorption step and simultaneous
25 electrocoagulation-adsorption processes were evaluated. The COD removal was 78, 71 and
26 76% using aluminum, zinc and copper electrodes, respectively, while the turbidity reached
27 92, 78 and 90% with the same electrodes after 60 minutes of electrocoagulation at a current
28 density of 10 mA/cm². After adsorption with commercial granular activated carbon using a
29 dose considered of 22.5 g/L, percentages of 99, 97 and 98% were reached, respectively. The
30 coupling between electrocoagulation and GAC at concentrations of 7.5, 15 and 22.5 g/L
31 allowed COD to decrease to 86, 91 and 94% and turbidity to 96, 97 and 98% using aluminum
32 electrodes. The order in which the models best fitted the experimental data was: Jovanovic >
33 Langmuir > Freundlich > Temkin for the adsorption isotherms and pseudo second order >
34 Avrami-Erofeev > Elovich > pseudo first order > intraparticle diffusion for the adsorption

35 kinetics. Finally, residual parameters values in the treated water were lower than the limits set
36 by the Mexican official standard, even enabling water reuse for the washing of automobiles'
37 chassis.

38

39 **1. Introduction**

40 Over the years, wastewater sources have increased as a result of many human activities. The
41 need for transportation has been covered with the use of cars, trucks and buses.
42 Consequently, the establishments dedicated to the washing and lubrication of vehicles has
43 also increased. In México, the most distinctive modes in car washes employ automated
44 conveyor or manual hand-held spray wash. Likewise, customers choose to wash only the
45 body or the engine, chassis and body. The volumes of wastewater generated as well as the
46 pollutant load is more or less variable. The water contains grease, free oil, emulsified oil,
47 detergents, organic matter or even trace metals [1–6]. This may complicate the operation in
48 treatment plants or promote the release of persistent pollutants into the environment.

49 Free oil can be removed from water by taking advantage of the force of gravity in a static or
50 continuous mode. In the static mode, it is sufficient to pour the liquid into a manifold or tank
51 so that the oil phase separates from the aqueous phase. If the operation is continuous then a
52 conventional oil separator proposed by the American Petroleum Institute is used (API) [7].
53 The feed oily water flows through the separator at a speed that allows the oil floats to the
54 surface where it is skimmed off. Other separators with the same principle have been
55 developed [1, 8], only that more components are included to add efficiency. Despite this, a
56 significant fraction of emulsified oil is maintained in the aqueous phase reaching the public
57 sewer system.

58 Oil in emulsion, or, more usually, suspended matter, is removed commonly by physical,
59 chemical or electrical methods. Physical means are intended to extract oil from water forcing
60 its way through filter media with very small pore sizes, for example, membranes, or also
61 capturing it as in filtration adsorption or filtration coalescence [9]. Chemical means involve
62 the addition of a coagulant or flocculant to destroy emulsifying agents located at the interface
63 oil–water or destabilize dispersed oil droplets [10]. After the drops coalesce, the oily layer
64 formed may be removed at the surface.

65 Among the electrical methods, electrocoagulation has shown a distinguished performance in
66 the treatment of wastewater with different characteristics [11]. In particular, the practice of
67 oily wastewater electrocoagulation has been extensively investigated [12–16]. One can see
68 that the typical electrode materials are iron or aluminum. However, due to the versatility of
69 the technique other metals such as zinc, copper or magnesium have been especially devoted
70 to eliminate toxic trace elements [17–19]. Recently, the same approach has focused on the
71 electrocoagulation of phenolic compounds mixed with simulating real wastewater [20]. The
72 reactions that implies the electrocoagulation with these metals acting as electrodes is well
73 known [21, 22]. These include the generation of metal cations and related metal hydroxides,
74 as outlined:

75 At the cathode:



76 At the anode

77 For copper:

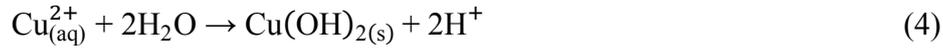


78 For zinc:



79 In the solution:

80 For copper:



81 For zinc:



82

83 The respective reactions derived from electrocoagulation with aluminum electrodes are [23,
84 24]:

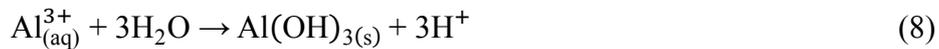
85 At the cathode:



86 At the anode:



87 In the solution:



88 On the other hand, the adsorption is a widely demanded method to decrease a large diversity
89 of pollutants from industrial, municipal and agricultural wastewater [25]. Activated carbon is
90 the oldest adsorbent used in water treatment [26]. New adsorbents have emerged as important
91 alternatives to compete with the activated carbon, particularly for its low cost. However, this
92 adsorbent has erected superiority due to its surface area and pore structure [27]. As such, the

93 oil absorption of different oily wastewaters has also been abundantly examined [28]. Many of
94 these investigations explore adsorption kinetic models and adsorption isotherms,
95 incorporating also the calculation of the coefficient of determination and the goodness of fit
96 with error functions. Therefore, the objective of this research was to determine the extent and
97 rate of adsorption of carbonaceous matter attributable to dissolved organic pollutants that
98 remain after of electrocoagulation step. For this purpose, five kinetic models and four
99 isotherms were applied. The determination coefficient and Marquardt's percent standard
100 deviation to test the goodness of fit were calculated. Additionally, the electrocoagulation
101 combined with adsorption at three concentrations of commercial activated carbon were
102 examined, highlighting the concomitant environmental benefit conferred by the reduction of
103 pollutants in the treated water.

104

105 **2. Materials and methods**

106

107 **2.1 Wastewater characteristics**

108 Wastewater was collected exactly at the end of concrete sloping floor before going into the
109 sewer. A sufficient volume was collected for two experimental scenarios 1)
110 electrocoagulation followed by adsorption and 2) simultaneous electrocoagulation and
111 adsorption. The sampling was conducted with composite samples at different times during
112 the wash cycles covered in a day's journey. The wastewater characteristics are presented in
113 Table 1. The water analyses in the sedimentation, electrocoagulation, adsorption or
114 electrocoagulation coupled with adsorption were performed as indicated in Standard Methods
115 for the Examination of Water and Wastewater [29]. The pH and conductivity were measured
116 with instruments designated for that purpose. In all cases duplicate test were performed and
117 the average values are reported.

118 **Table 1** Characteristics of oily wastewater collected in the car wash during sampling.
119

120

121 **2.2 Wastewater pre-sedimentation**

122 With the purpose of reducing interference in treatments involving electrocoagulation, due to
123 the presence of thick solids or free oil drops, water was subjected to sedimentation prior to
124 being treated. The test consists of maintaining the liquid in static conditions for 30 minutes.
125 At the end of that time, the sediment formed at the bottom of the container as well as the oil
126 appearing on the surface were removed. The remaining water was referred to as "settled
127 wastewater", characterized by containing emulsified oil or suspended material which is not
128 susceptible to separate by gravity. The procedure is better known as susceptibility to oil
129 separation according to the API [30]. Regarding the parameters of chemical oxygen demand
130 (COD), color and turbidity in the raw and settled wastewater, dilution with distilled water
131 was required.

132

133 **2.3 Electrocoagulation conditions**

134 Electrocoagulation was carried out in batch mode in a container similar to a parallelepiped
135 opened in one of the small faces. The material was acrylic with internal dimensions of 10 x
136 10 x 15 cm, as shown in Figure 1. Within the container two aluminum plates, copper or zinc
137 acting as electrodes were placed. The electrode dimensions were 7.5×11 cm, but for
138 operational reasons partially up to 10 cm into the solution they were submerged. The spacing
139 between plates was 1 cm and between the lower edge of these and the bottom of the container
140 was sufficient to allow movement of the magnetic capsule at a speed of 60 rpm. One liter of
141 water was poured into the cell for all trials. A digital power supply brand BK Precision
142 1621A which manages voltage from 0 to 30 V and current from 0 to 5 A made it possible that

143 the current was controlled. Water samples were collected at specified times to conduct the
144 necessary analysis. The pH of water was adjusted with sulfuric acid solution.

145
146
147

Figure 1. Schematic diagram of the electrocoagulation cell

148
149

2.4 Activated carbon adsorbent

150 Granular activated carbon was obtained from E.S.V aquarium products, Hicksville, New
151 York. The particles have a size of 8 x 30 mesh. All other specifications are: Molasses
152 number: 225, iodine number: 1050 and hardness number: 92. In addition, the carbon meets
153 American Water Works Association and Food Chemical Codex requirements, as specified by
154 the manufacturer. The activated carbon was washed with distilled water three times and dried
155 at about 45 °C before its use.

156
157

2.5 Batch adsorption experiments

158 The adsorption in batch mode was performed in two environments: 1) integrated sequence of
159 electrocoagulation and adsorption and 2) simultaneous electrocoagulation and adsorption.
160 Depending on the type of experiment, a volume of 200 mL of electrocoagulation effluent or
161 settled wastewater was added to a glass beaker. The sulfuric acid solution was slowly added
162 to electrocoagulation effluent to change the pH and match it with the value of settled
163 wastewater. The amounts of commercial activated carbon 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20
164 and 22.5 g/L were added. All of them were taken into account for the adsorption isotherms
165 and only 7.5, 15 and 22.5 g/L for the adsorption kinetics. The stirring rate was maintained
166 close to 60 rpm in any of the runs. The samples for measuring COD and turbidity were
167 collected at predetermined time periods. The removal percentage was calculated by the
168 equation:

$$\text{Percentage adsorption or removal (COD or turbidity)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (9)$$

169 where C_0 and C_t are the initial and final concentrations of COD, respectively, or the initial
170 and final nephelometric turbidity units (NTU). In order to determine the amount of COD
171 adsorbed per gram of adsorbent in aqueous solution, known as adsorption capacity, both in
172 adsorption kinetics and adsorption equilibrium studies, q_t or q_e , respectively, the following
173 expression was used:

$$q_t \text{ or } q_e = \frac{V}{M}(C_0 - C_e) \quad (10)$$

174 where V (L) is the volume of the solution and M (g) is the weight of the adsorbent.

175 Turbidity and COD were measured to evaluate the decrease of suspended and dissolved
176 matter, respectively. The latter can be attributed to the carbonaceous nature of oils and soaps.
177 For this reason, these parameters were assigned as proxy indicators in wastewater treatment.
178 The approach had already been suggested by some researchers [31].

179

180 **2.6 Equilibrium isotherms and adsorption kinetics with statistical evaluation**

181 COD adsorption on the activated carbon was modeled with two-parameter equilibrium
182 isotherms, Langmuir, Freundlich, Jovanovic and Temkin presented in Table 2. Five
183 adsorption kinetics models, pseudo first order, pseudo second order, Avrami-Erofeev,
184 Elovich and intraparticle diffusion, are included in Table 3. The expression of intraparticle
185 diffusion model was extracted from other research on adsorption [53]. In order to know
186 which was the best fit of the kinetic models or adsorption isotherms models, the
187 determination coefficient (R^2) and Marquardt's percent standard deviation (MPSED) [32]
188 was occupied. The desirable model must simultaneously satisfy a higher R^2 and a lower

189 MPSED, corresponding to the best fit and a superior model's adequacy, respectively. The
190 expression for MPSED is then introduced:

$$MPSED = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{Q_{exp} - Q_{cal}}{Q_{exp}} \right)}{N - P}} \quad (11)$$

191 where Q_{exp} are the values of Q at the time t of the experiment, Q_{cal} are the Q values estimated
192 with the kinetic model or adsorption isotherm, N is the number of experimental data and P is
193 the number of model parameters that is being computing.

194 **Table 2** Adsorption isotherm models.
195

196
197 **Table 3** Adsorption kinetic models.
198

199 **3. Results and discussion** 200

201 **3.1 Effect of electrocoagulation on removal of COD and turbidity**

202 Prior to adsorption kinetics and adsorption equilibrium studies, the electrocoagulation of
203 settled wastewater was performed. The conditions take into account those which yielded a
204 high removal of COD and turbidity with acceptable energy consumption [33]. The used
205 current density was 10.5 mA/cm^2 for a period of 60 minutes without adding support
206 electrolyte or changing the pH. From Figure 2, it can be seen that COD removal after 10
207 minutes was 24, 17 and 20% using aluminum, zinc and copper electrodes, respectively, while
208 after 60 minutes it was 78, 71 and 76%. Comparatively, the turbidity removal percentages
209 were higher excluding the electrocoagulation with zinc electrodes. Then, the quantities
210 obtained were 38 and 92% with aluminum electrodes to the time periods of 10 and 60
211 minutes, respectively, whereas with copper electrodes up to 31 and 90% was reached. The

212 trend observed in the plots is very close to a straight line, this is because over the course of
213 the electrocoagulation the concentration of metal ions increases, which react with suspended
214 matter to separate it from the aqueous phase through well-known destabilization mechanisms
215 [34]. Likewise, if it is considered that electrocoagulation comprises a means to supply metal
216 cations to the water as a consequence of the dissolution of the anode, then the greater
217 efficiency manifested with aluminum electrodes could be attributed to the Schulze-Hardy rule
218 that expresses that the destabilization degree of suspended matter is greater if the cations have
219 a higher valence [35].

220

221 **Figure 2.** COD and turbidity removal during electrocoagulation with aluminium (▲), copper
222 (■) and zinc (●) electrodes at a current density of 10.5 mA/cm².

223
224

225 **3.2 Changes in pH values**

226 The pH variation during electrocoagulation has been monitored on several occasions [36–38].
227 From Figure 3 it can be seen that the pH increased gradually until it reached 40 minutes of
228 electrocoagulation, separately using aluminum, zinc or copper as electrode material. After
229 elapsed this time, the increase is less noticeable with zinc or copper electrodes and almost
230 zero if the aluminum electrodes are used. One can expect that the type of material and current
231 density influence on this fact. Indeed, a higher current density leads to an increase in the
232 “rate” of pH over time [39]. However, if the valence number of the metal used is the same,
233 not necessarily the same behavior will be revealed [40]. In our case, the divalent metals
234 copper and zinc reproduced a rate pH-time very similar. It is necessary to emphasize in this
235 discussion that the use of aluminum in the electrocoagulation produces less impact on the pH

236 in comparison with zinc or copper. This is due to the buffering capacity that aluminum has
237 and its corresponding hydroxide in aqueous phase, which has been previously recognized
238 [41].

239

240 **Figure 3.** Natural variation in pH during electrocoagulation with aluminium (▲), copper (■)
241 and zinc (●) electrodes at a current density of 10.5 mA/cm².

242

243 3.3 Equilibrium adsorption isotherms

244 An adsorption isotherm is used to describe as the adsorbate interacts with the adsorbent
245 through an equation. A fraction of the adsorbate remains in solution and the other is
246 distributed in the adsorbent. Furthermore, the equations parameters provide insight on the
247 characteristics of adsorption processes. The adsorption tests were carried out with the
248 electrocoagulation effluent, which in turn, was obtained with three sets of metal electrodes
249 separately. The pH was modified up to 7.8, since it coincides with the initial pH of settled
250 wastewater enabling the comparison of a simple adsorption process against the
251 electrocoagulation assisted adsorption, which will be discussed in the section 3.6 “Influence
252 of adsorbent dose on the electrocoagulation”.

253 The data obtained by applying the equilibrium adsorption isotherm models to the COD values
254 are presented in Table 4. In general, the Langmuir and Jovanovic models reached a higher R²
255 and a lower MPSED with the three different electrode arrays over the entire range of
256 adsorbent concentrations. However, the order that includes all models for the best fit was:
257 Jovanovic > Langmuir > Freundlich > Temkin. The Jovanovic model corresponds to an
258 approach to monolayer adsorption on homogeneous solid surface without lateral interactions

259 [42,43], except that assumes some mechanical contacts between the adsorbing and desorbing
260 molecules [44]. Therefore, one can consider that essentially the monolayer formation
261 predominates during adsorption. The Langmuir isotherm can be explored through a
262 dimensionless constant separation factor R_L [45] presented in Table 4. The cases that can
263 occur are 1) unfavorable adsorption $R_L > 1$, 2) lineal isotherm $R_L = 1$, 3) favorable adsorption
264 $0 < R_L < 1$ and irreversible adsorption $R_L = 0$. According to R_L values obtained, regardless of
265 the electrode material used in electrocoagulation, the Langmuir isotherm would suppose a
266 favorable adsorption.

267 **Table 4** Adsorption isotherms parameters, determination coefficient and Marquardt's percent
268 standard deviation for COD adsorption using commercial granular activated carbon. Contact
269 time: 40 minutes; temperature: 18°C.

270
271

272 **3.4 Performance research**

273 The adsorbent performance was examined only with the electrocoagulation effluent obtained
274 with aluminum electrodes, after adjusting the pH to 7.8, the same that had settled wastewater.
275 The choice was because this material allowed attaining the lower COD level in comparison to
276 copper or zinc electrodes. From Figure 4, one can see the remarkable increase in COD
277 removal until equilibrium is reached, at approximately 40 minutes. The adsorption eliminated
278 the COD by over 70% in just 20 minutes with adsorbent doses of 22.5, 15 and 7.5 g/L. In the
279 first few minutes, the adsorbent has a high availability of active sites favoring a rapid
280 adsorption of dissolved carbonaceous matter increasing the adsorption rate. As absorption
281 occurs, the speed decreases due to the saturation in the inside and surface of the adsorbent
282 [46]. As expected, the removal was higher at a dose of 22.5 g/L, reaching 96% after 40
283 minutes of treatment.

284

285 **Figure 4.** COD reduction percentage by adsorption of the effluent pretreated by
286 electrocoagulation with aluminum electrodes and current density of 10 mA/cm². Commercial
287 granular activated carbon doses are 7.5 (▲), 15 (■) and 22.5 (●) g/L.

288

289 **3.5 Adsorption kinetics**

290 The adsorption kinetics was investigated at activated carbon concentrations of 7.5, 15 and
291 22.5 g/L. An initial phase of rapid adsorption at the first minutes can be observed, which
292 gradually decreases when it reaches 40 minutes, as shown in Figure 4. This point is
293 interpreted as adsorption equilibrium and maximum adsorption capacity because at higher
294 time points appear a plateau of adsorption. The experimental data fitted with the kinetic
295 models are concentrated in Table 5. The approximate order in which the models were able to
296 fit the data correctly: pseudo second order> Avrami-Erofeev> Elovich> pseudo first order>
297 intraparticle diffusion. The criterion considers simultaneously both a higher R² and a lower
298 MPSED. Moreover, when a model matches this criterion for a greater number of scenarios of
299 electrode arrays, then that model was considered the best model. The COD values followed a
300 pseudo second order kinetics as indicated by a superior fit. This model presupposes that the
301 rate limiting step of reaction may be the chemisorption or chemical sorption involving
302 valence forces through sharing or exchanging electrons between adsorbent and adsorbate
303 [47]. Sometimes more than one model can be considered very suitable to fit the data taking
304 into account that R² and MPSED are very close to the best model. This peculiarity has
305 motivated the application of the intraparticle diffusion model in order to perform detailed
306 analyses to elucidate the processes of mass transfer resistance on the solutes adsorption
307 properties [48]. For our research it is neither possible, nor relevant to examine especially this
308 model since our MPSED is remarkably high suggesting the inadequacy of the model.

309

310 **Table 5.** Adsorption kinetics parameters, determination coefficient and Marquardt's percent
311 standard deviation for COD adsorption using commercial granular activated carbon. Contact
312 time: 40 minutes; temperature: 18°C.

313

314 **3.6 Influence of adsorbent dose on the electrocoagulation**

315 In order to assess the feasibility of a treatment, whose main purpose is to reduce the
316 pollutants level to a minimum, and complying with the permissible limits by the Mexican
317 official standard [49], a series of experiments by coupling electrocoagulation with the
318 adsorption process were performed. The electrocoagulation was carried out using aluminum
319 electrodes at a current density of 10 mA/cm², without pH adjustment and with concentrations
320 of 7.5, 15 and 22.5 g/L of adsorbent as shown in Figure 5. The trend that follows the COD
321 and turbidity parameters at the plots is not linear, since now there was a synergistic effect of
322 electrocoagulation and adsorption. This behavior has been evidenced in other research [50].
323 In particular, the rate at which the removal of COD occurs is greater during the first few
324 minutes, predominating at higher adsorbent concentrations. This is a clear indication of the
325 availability of the active sites related to the amount of activated carbon, which will begin a
326 phase of saturation surface with the adsorbate. The removal percentages achieved were 86, 91
327 and 94% for COD at doses of 7.5, 15 and 22.5 g/L, respectively. On the other hand, turbidity
328 was reduced 96.8, 97.7 and 98.2% for the same doses. As in the single electrocoagulation
329 case, the turbidity removal was more efficient compared to COD removal. Again, if the
330 electrocoagulation effect is conceived as chemical coagulation regarding the generation of
331 metal cations in aqueous solution, then one can surmise two interaction modes in a system
332 with three components, suspended matter–adsorbent–cations: 1) cationic species react with
333 adsorbent to capture the suspended matter causing the precipitation, 2) the suspended matter

334 is absorbed on the activated carbon acting as nuclei or centers, causing a sweep floc
335 mechanism with the hydroxide species formed [51].

336 With respect to the equilibrium adsorption models one can say that they are not applicable
337 since the COD and turbidity removal is due to the combined effect of electrocoagulation and
338 adsorption. This restriction has also already been proposed by other authors [52].

339

340 **Figure 5.** COD and turbidity removal during aluminum electrocoagulation process assisted
341 with adsorption and at granular activated carbon concentrations of 7.5 (▲), 15 (■) and 22.5
342 (●) g/L. Current density: 10.5 mA/cm²; reaction time: 60 minutes.

343

344 **4. Conclusions**

345 According to this research, the following conclusions can be drawn:

346 a) The fit of the experimental data with the equilibrium adsorption isotherms models
347 revealed that judging R^2 and MPSED, the best fit corresponds to the Jovanovic model
348 and then to Langmuir model. By similar approaches that take into account these
349 models it can be established that the adsorption with monolayer formation on the
350 adsorbent surface was confirmed. According to the Langmuir model, the maximum
351 adsorption capacity was found to be 37.45, 30.96 y 31.25 mg/g using aluminum,
352 copper or zinc electrodes, respectively, with the electrocoagulation effluent. It was
353 found that the time required to attain adsorption equilibrium, based on the COD
354 removal, was 40 minutes using aluminum electrodes in the scheme of
355 electrocoagulation prior to adsorption. Regarding the adsorption kinetic models in
356 accordance with R^2 and MPSED it follows that the pseudo second order model fits
357 better the adsorption kinetics experimental data, considering a total of five models

358 including the intraparticle diffusion model. This model did not exhibit utility to
359 perform a detailed analysis in relation to the processes of mass transfer resistance
360 because of the prominent MPSED that was calculated.

361

362 b) The COD levels reached up to 9, 21 and 34 mg/L with combined treatment
363 comprising electrocoagulation using aluminum, copper and zinc electrodes followed
364 by adsorption on activated carbon at a dose of 22.5 g/L. In addition, after choosing the
365 aluminum electrode array due to its better efficiency, by means of electrocoagulation
366 coupled with adsorption of settled wastewater the COD decrease to 170, 102 and 70
367 mg/L at adsorbent doses of 7.5, 15 and 22.5 g/L, while turbidity fell to 30, 22 y 17
368 UNT with these same doses. All values of electrocoagulation followed by adsorption
369 and those obtained via simultaneous electrocoagulation and adsorption by applying a
370 dose of 22.5 g/L were able to meet the provisions of an important Mexican official
371 standard [49]. This establishes the maximum permissible limits of pollutants for
372 treated wastewater that is reused in services to the public. Furthermore, resorting to an
373 awareness of reuse, the water could re-enter the wash cycle, at least for the washing of
374 automobiles' chassis.

375

376 c) This research demonstrated the feasibility to remove carbonaceous or oily matter from
377 car wash wastewater, based on the COD as a proxy indicator, by means of an
378 integrated sequential process involving electrocoagulation and adsorption, or
379 alternatively, a simultaneous technique of electrocoagulation and adsorption. In both
380 systems, a commercial granular activated carbon was successfully occupied as
381 adsorbent.

382

383 **References**

- 384 [1] Panpanit S, Visvanathan C, Muttamara S. Separation of oil–water emulsion from car
385 washes. *Water Sci. Technol.* 2000;41:109–16.
- 386 [2] Mazumder D. Mukherjee S. Treatment of automobile service station wastewater by
387 coagulation and activated sludge process. *IJESD.* 2011;2:64–9.
- 388 [3] In-Soung C, Chang-Mo C, Seung-Ho H. Treatment of oily wastewater by ultrafiltration
389 and ozone. *Desalination.* 2001;133:225–32.
- 390 [4] Rubí H, Fall C, Ortega RE. Pollutant removal from oily wastewater discharged from car
391 washes through sedimentation–coagulation. *Water Sci. Technol.* 2009;59:2359–69.
- 392 [5] Zaneti R, Etchepare R, Rubio J. More environmentally friendly vehicle washes: water
393 reclamation. *J. Clean. Prod.* 2012;37:115–24.
- 394 [6] Bujang M, Ibrahim NA, Eh Rak A. Physicochemical quality of oily wastewater from
395 automotive workshop in Kota Bharu, Kelantan Malaysia. *Aust. J. Basic Appl. Sci.*
396 2012;6:748–52.
- 397 [7] API Design and Operation of Oil-water Separators, 1st edn. American Petroleum
398 Institute, Washington DC, USA, (In Publication 421), 1990.
- 399 [8] Yang CL. Electrochemical coagulation for oily water demulsification. *Sep. Purif.*
400 *Technol.* 2007;54:388–95.
- 401 [9] Benito JM, Ríos G, Pazos C, Coca J. Methods for the separation of emulsified oil from
402 water: a state of the art review. *Trends Chem. Eng.* 1998;4:203–31.

- 403 [10] Cristóvão RO, Botelho CM, Martins RJE, Loureiro JM, Boaventura RAR. Primary
404 treatment optimization of a fish canning wastewater from a Portuguese plant. *Water*
405 *Resources and Industry*. 2014;6:51–63.
- 406 [11] Barrera-Díaz C, Bilyeu B, Roa G, Bernal-Martinez L. Physicochemical aspects of
407 electrocoagulation. *Sep. Purif. Rev.* 2011;40:1–24.
- 408 [12] Cañizares P, Martínez F, Lobato J, Rodrigo MA. Break-up of oil-in-water emulsions by
409 electrochemical techniques. *J. Hazard. Mater.* 2007;145:233–40.
- 410 [13] Bensadok K, Benammar S, Lapique F, Nezzal G. Electrocoagulation of cutting oil
411 emulsions using aluminium plate electrodes. *J. Hazard. Mater.* 2008;152:423–30.
- 412 [14] El-Naas MH, Al-Zuhair S, Al-Lobaney A, Makhoulf S. Assessment of
413 electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *J Environ Manage.*
414 2009;91:180–5.
- 415 [15] Un UT, Koparal AS, Ogutveren UB. Electrocoagulation of vegetable oil refinery
416 wastewater using aluminium electrodes, *J. Environ. Manage.* 2009;90:428–33.
- 417 [16] Xu X, Zhu X. Treatment of refractory oily wastewater by electrocoagulation process.
418 *Chemosphere*. 2004;56:889–94.
- 419 [17] Vasudevan S, Lakshmi J, Packiyam M. Electrocoagulation studies on removal of
420 cadmium using magnesium electrode. *J. Appl. Electrochem.* 2010;40:2023–32.
- 421 [18] Vasudevan S, Lakshmi J. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation
422 process on the removal of cadmium from water – A novel approach. *Sep. Purif. Technol.*
423 2011;80:643–51.

- 424 [19] Gomes JA, Rahman Md.S, Das K, Varma S, Cocke DL. A comparative electrochemical
425 study on arsenic removal using iron, aluminium, and copper electrodes. *ECS Trans.*
426 2010;25:59–68.
- 427 [20] Fajardo AS, Rodrigues RF, Martins RC, Castro LM, Quinta-Ferreira RM. Phenolic
428 wastewaters treatment by electrocoagulation process using Zn anode. *Chem. Eng. J.*
429 2015;275:331–41.
- 430 [21] Ali I, Asim M, Khan TA. Arsenite removal from water by electro-coagulation on zinc–
431 zinc and copper–copper electrodes. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2013;10:337–84.
- 432 [22] Vasudevan S, Lakshmi J, Sozhan G. Electrochemically assisted coagulation for the
433 removal of boron from water using zinc anode. *Desalination.* 2013;310:122–9.
- 434 [23] Yilmaz AE, Boncukcuoglu R, Kocakerim MM. A quantitative comparison between
435 electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing
436 solution. *J. Hazard. Mater.* 2007;149:475–81.
- 437 [24] El-Naas MH, Al-Zuhair S, Al-Lobaney A, Makhoulouf S. Assessment of
438 electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *J Environ Manage.*
439 2009;91:180–5.
- 440 [25] Gupta VK, Carrott PJM, Ribeiro Carrott & Suhas MML. Low-cost adsorbents: growing
441 approach to wastewater treatment—a review. *Crit. rev. env. sci. technology.* 2009;39:783–
442 842.
- 443 [26] Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, Sillanpää M. An overview of the modification
444 methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem. Eng. J.* 2013;219:
445 499–511.

- 446 [27] Khalilia NR, Pan M, Sandí G. Determination of fractal dimensions of solid carbons from
447 gas and liquid phase adsorption isotherms. *Carbon*. 2000;38: 573–88.
- 448 [28] Sabir S. Approach of cost-effective adsorbents for oil removal from oily water. *Crit. rev.*
449 *env. sci. technology*. 2015;45:1916–45.
- 450 [29] APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition.
451 APHA-AWWA-WPCF American Public Health Association, Washington, DC, USA, 1999.
- 452 [30] API *Design and Operation of Oil-water Separators*, 1st edn. American Petroleum
453 Institute, Washington DC, USA, (In Publication 421), 1990.
- 454 [31] Hansson H, Marques M, Laohaprapanon S, Hogland W. Electrocoagulation coupled to
455 activated carbon sorption/filtration for treatment of cleaning wastewaters from wood-based
456 industry. *Desalin Water Treat*. 2014;52:5243–51.
- 457 [32] Subramanyam B, Das A. Linearised and non-linearised isotherm models optimization
458 analysis by error functions and statistical means. *J. environ. health sci. eng*. 2014;12:92.
- 459 [33] Rubí-Juárez H, Barrera-Díaz C, Linares-Hernández I, Fall C, Bilyeu B. A combined
460 electrocoagulation-electrooxidation process for carwash wastewater reclamation. *Int. J.*
461 *Electrochem. Sci*. 2015;10: 6754–67.
- 462 [34] Mazumdera B, Chaudhari PK. Electrochemical treatment of biodigester effluent of
463 maize-based starch industry: COD and color removal. *Desalin Water Treat*. 2015;54: 1872–
464 80.
- 465 [35] Lyklema J. Coagulation by multivalent counterions and the Schulze–Hardy rule. *J.*
466 *Colloid Interface Sci*. 2013;392:102–4.

- 467 [36] Ahmadian M, Yousefi N, Van Ginkel SW, Zare MR, Rahimi S, Fatehizadeh A. Kinetic
468 study of slaughterhouse wastewater treatment by electrocoagulation using Fe electrodes.
469 Water Sci Technol. 2012;66:754–60.
- 470 [37] Ilhan F, Kurt U, Apaydin O, Gonullu MT. Treatment of leachate by electrocoagulation
471 using aluminium and iron electrodes. J. Hazard. Mater. 2008;154:381–89.
- 472 [38] Jing-wei F, Ya-bing S, Zheng Z, Ji-biao Z, Shu L, Yuan-chun T. Treatment of tannery
473 wastewater by electrocoagulation. J Environ Sci. 2007;19:1409–15.
- 474 [39] Ahmadian M, Yousefi N, Van Ginkel SW, Zare MR, Rahimi S, Fatehizadeh A. Kinetic
475 study of slaughterhouse wastewater treatment by electrocoagulation using Fe electrodes.
476 Water Sci Technol. 2012;66:754–60.
- 477 [40] Ilhan F, Kurt U, Apaydin O, Gonullu MT. Treatment of leachate by electrocoagulation
478 using aluminium and iron electrodes. J. Hazard. Mater. 2008;154:381–89.
- 479 [41] Jing-wei F, Ya-bing S, Zheng Z, Ji-biao Z, Shu L, Yuan-chun T. Treatment of tannery
480 wastewater by electrocoagulation. J Environ Sci. 2007;19:1409–15.
- 481 [42] Rangabhashiyam S, Anu N, Giri Nandagopal MS, Selvaraju N. Relevance of isotherm
482 models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. Journal of Environmental
483 Chemical Engineering 2014;2: 398–414.
- 484 [43] Hadi M, Samarghandi MR, McKay G. Equilibrium two-parameter isotherms of acid
485 dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors. Chem Eng J 2010;160:408-16.
- 486 [44] Shahbeig H, Bagheri N, Ghorbanian SA, Hallajisani A, Poorkarimi S. A new adsorption
487 isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. WJMS 2013;9:243-54.

- 488 [45] Hall KR, Eagleton LC, Acrivos A, Vermeulen T. Pore and solid diffusion kinetics in
489 fixed bed adsorption under constant pattern conditions. *Indian Eng. Chem. Fundam.*
490 1966;5:212–18.
- 491 [46] Mohammed RR, Chong MF. Treatment and decolorization of biologically treated Palm
492 Oil Mill Effluent (POME) using banana peel as novel biosorbent. *J Environ Manage.*
493 2014;132:237–49.
- 494 [47] Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochem.*
495 1999;34:451–65.
- 496 [48] Wang LG, Yan GB. Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution
497 using bamboo charcoals activated with different chemicals. *Desalination.* 2011;274:81–90.
- 498 [49] DOF, Norma Oficial Mexicana, NOM-003-SEMARNAT-1997, Diario Oficial de la
499 Federacion, México (in Spanish), (2003).
- 500 [50] Bellebia S, Kacha S, Bouyakoub AZ, Derriche Z. Experimental investigation of
501 chemical oxygen demand and turbidity removal from cardboard paper mill effluents using
502 combined electrocoagulation and adsorption processes. *Environ Prog Sustain Energy.*
503 2012;31:361–70.
- 504 [51] Zunan Q, Yi Z, Yuqiao F. Removal of oil from concentrated wastewater by attapulgite
505 and coagulant. *Water Qual. Res. J. Can.* 1995;30:89–99.
- 506 [52] Narayanan NV, Ganesan M. Use of adsorption using granular activated carbon (GAC)
507 for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by
508 electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 2009;161:575–580.

509 [53] Liu X, Zhang L. Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads:
510 Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. Powder Technol. 2015;277:112–19.

511

Table 1 Characteristics of oily wastewater collected in the car wash during sampling.

Parameter	Settled wastewater	Integrated sequential process electrocoagulation–adsorption	Maximum permissible limit (DOF)
pH	7.8	8.81	
Conductivity (mS/cm)	842	776	
Color (Pt Co units)	4600	46	
COD _T (mg O ₂ /L)	1024	9	
COD _S (mg O ₂ /L)	541	12	
Turbidity (NTU)	925	16.7	
Aluminium (mg/L)	37.7	10.4	
Fecal coliforms (MPN/100 mL)	18200	28	240
Oil and grease (mg/L)	448	Not detected	15
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	133	28	30
SST (mg/L)	538	22	30

Table 2 Adsorption isotherm models.

Isotherm model	Mathematical expression
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
Jovanovic	$q_e = q_m (1 - \exp^{-K_J C_e})$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$

Table 3 Adsorption kinetic models.

Kinetic model	Nonlinear mathematical expression
Pseudo first order	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - q_e k_1 t$
Pseudo second order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$
Avrami-Erofeev	$q_t = q_e (1 - \exp(-k_{Av} t^n))$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} (\ln(\alpha\beta) + \ln(t))$
Intraparticle diffusion	$q_t = k_i t^{1/2}$

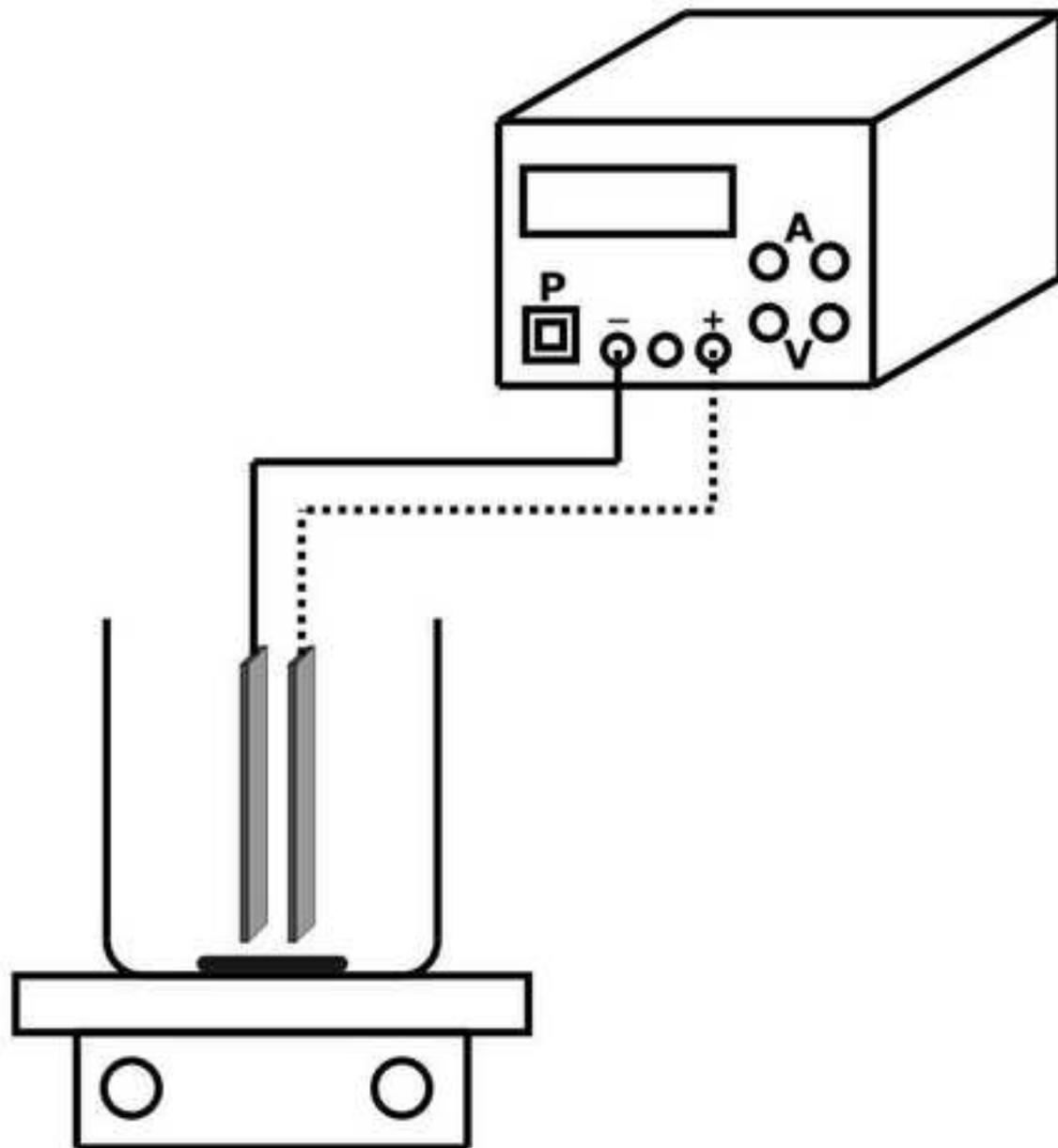
Table 4 Adsorption isotherms parameters, determination coefficient and Marquardt's percent standard deviation for COD adsorption using commercial granular activated carbon. Contact time: 40 minutes; temperature: 18°C.

Isotherm model	Electrode material		
	Aluminium	Copper	Zinc
Langmuir			
q_m (mg/g)	37.453	30.960	31.25
K_L (L/mg)	0.0477	0.0358	0.0239
R_L	0.0848	0.0978	0.1194
R^2	0.9760	0.9848	0.9949
MPSED	19.677	13.220	6.528
Freundlich			
K_F	4.704	4.186	4.018
n	2.344	2.636	2.781
R^2	0.7360	0.8149	0.8993
MPSED	24.024	16.430	9.733
Jovanovic			
q_m (mg/g)	32.100	26.500	26.900
K_J (L/mg)	0.0391	0.0280	0.0151
R^2	0.9665	0.9606	0.9867
MPSED	16.748	10.429	16.145
Temkin			
K_T (L/mg)	0.4361	0.3076	0.2314
b (J/mol)	284	347	352
R^2	0.8148	0.9224	0.9496
MPSED	21.867	13.716	7.817

Table 5. Adsorption kinetics parameters, determination coefficient and Marquardt's percent standard deviation for COD adsorption using commercial granular activated carbon. Contact time: 40 minutes; temperature: 18°C.

Kinetic model	Granular activated carbon dosage		
	22.5g/L	15 g/L	7.5 g/L
Pseudo first order			
k_1 (1/min)	0.1002	0.1011	0.1097
q_e theoretical (mg/g)	7.5233	13.911	31.957
q_e experimental (mg/g)	9.6444	14.133	27.067
R^2	0.9596	0.9258	0.9294
MPSED	34.914	12.304	29.531
Pseudo second order			
k_2 (mg/g/min)	0.0234	0.0113	0.0042
q_e calculado (mg/g)	10.417	15.576	30.864
R^2	0.9994	0.9968	0.9951
MPSED	2.1583	4.2624	6.9718
Avrami-Erofeev equation			
q_e calculado (mg/g)	9.8218	13.831	26.363
k_{Av} (1/min)	0.3209	0.1906	0.0845
n	0.6550	0.7818	1.0434
R^2	0.9588	0.9131	0.9630
MPSED	3.9994	6.9493	6.1442
Elovich			
α (mg/g/min)	24.1971	9.6853	8.7796
β (g/mg)	0.6975	0.3673	0.1552
R^2	0.9326	0.9336	0.9187
MPSED	4.1955	5.0371	8.8133
Intraparticle diffusion			
k_i (mg/g/min ^{0.5})	4.8544	5.4027	7.3158
R^2	0.9038	0.9189	0.8716
MPSED	221.95	149.10	80.615

Figure
[Click here to download high resolution image](#)



Figure

[Click here to download high resolution image](#)

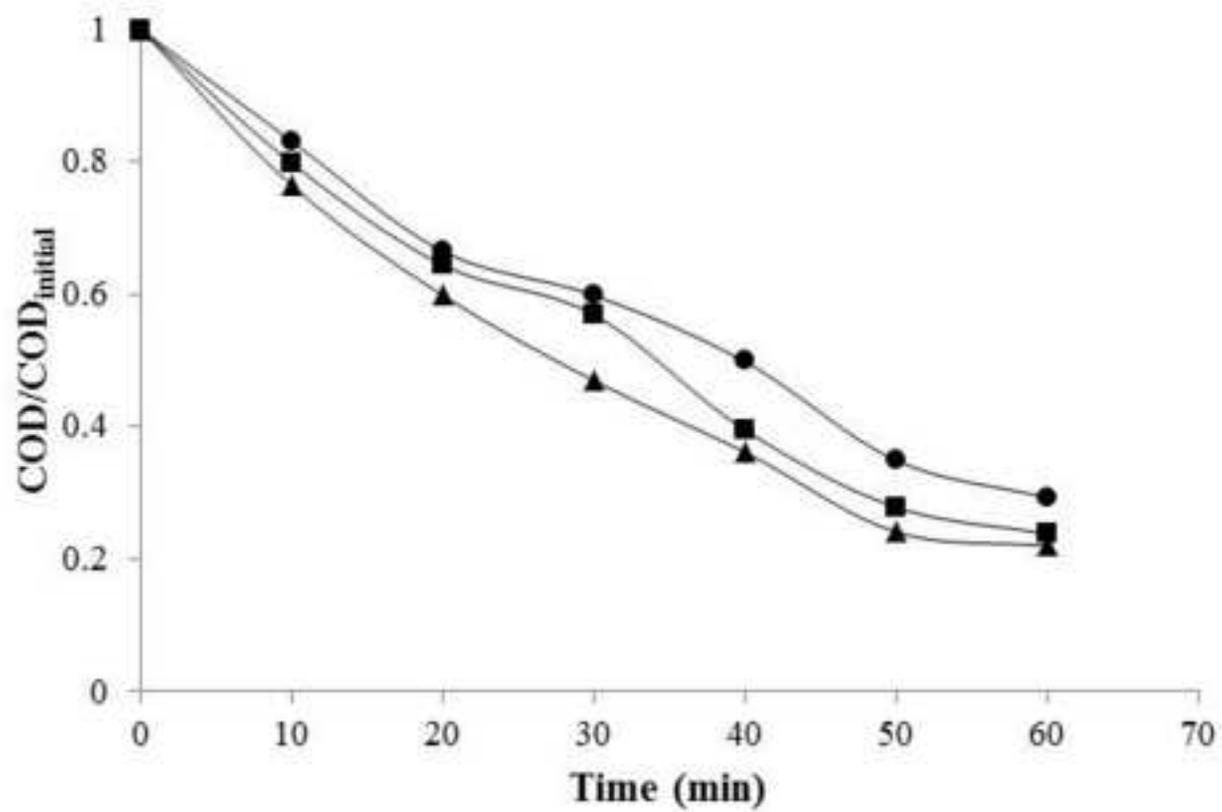
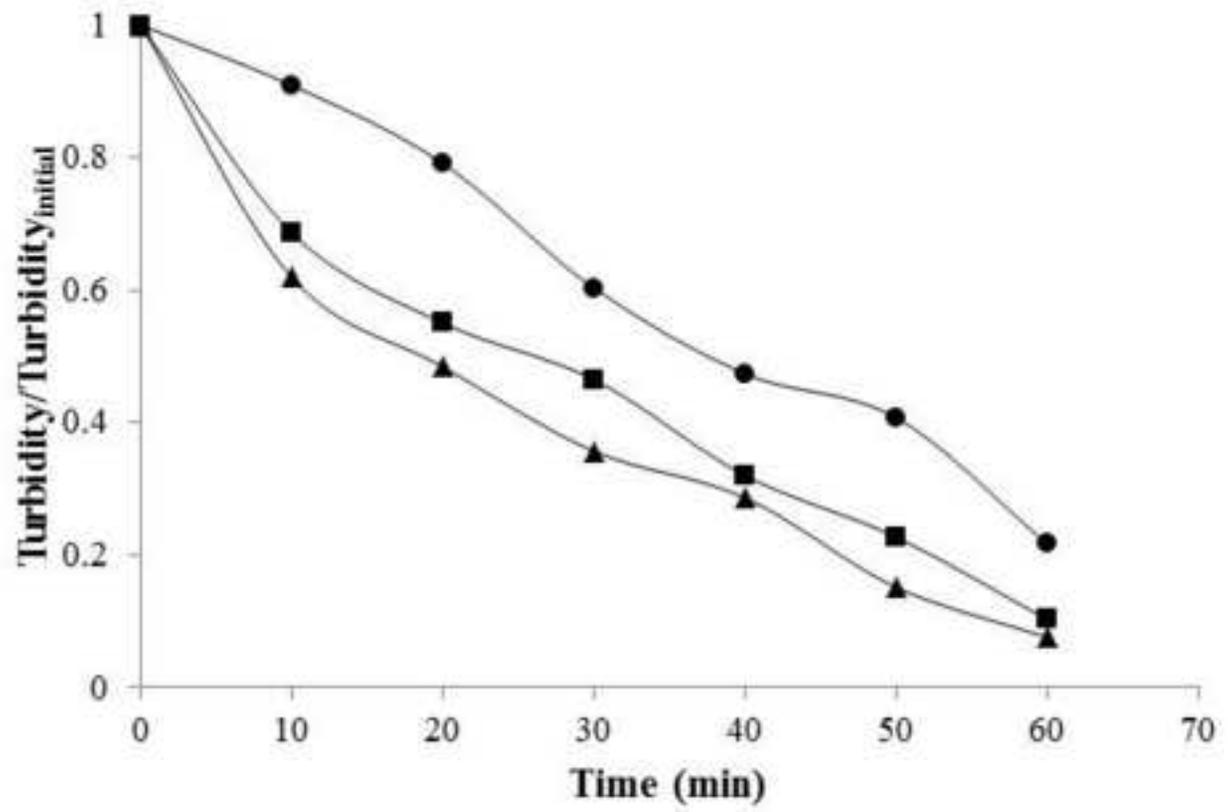


Figure
[Click here to download high resolution image](#)



Figure

[Click here to download high resolution image](#)

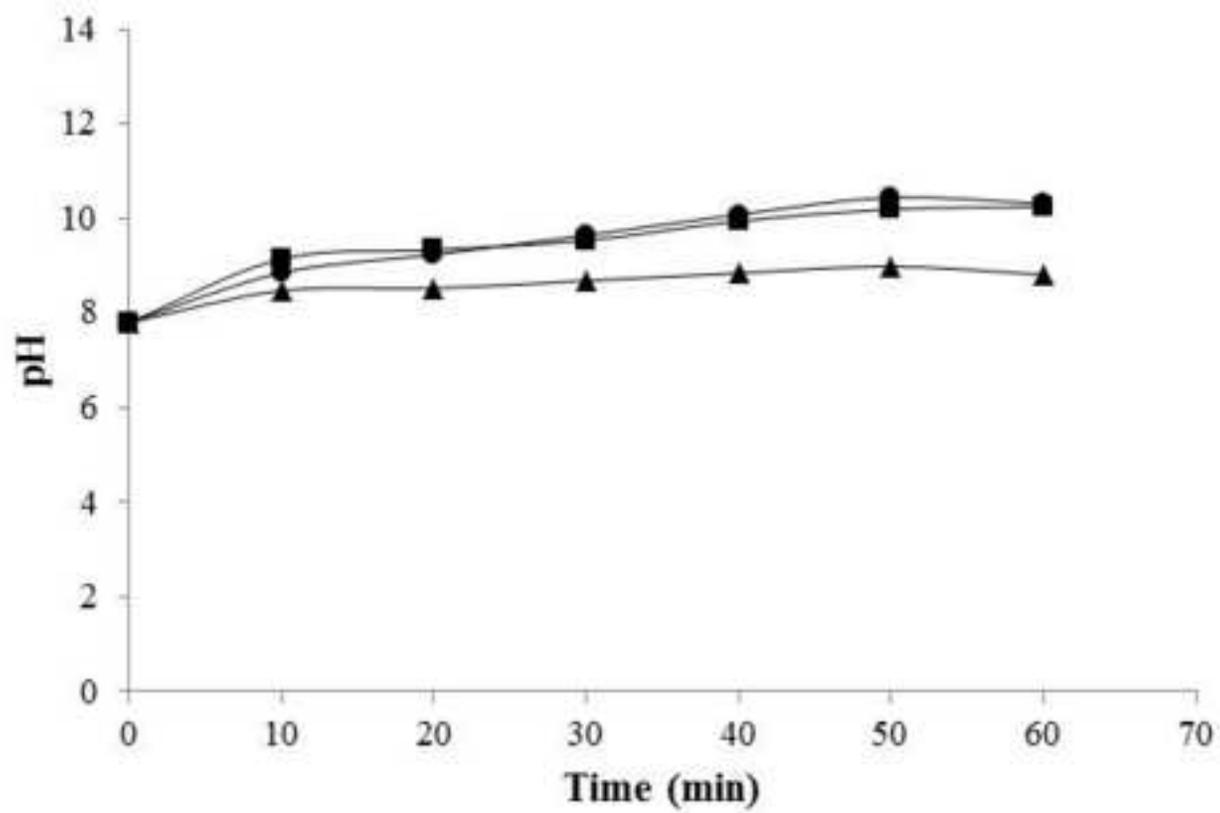
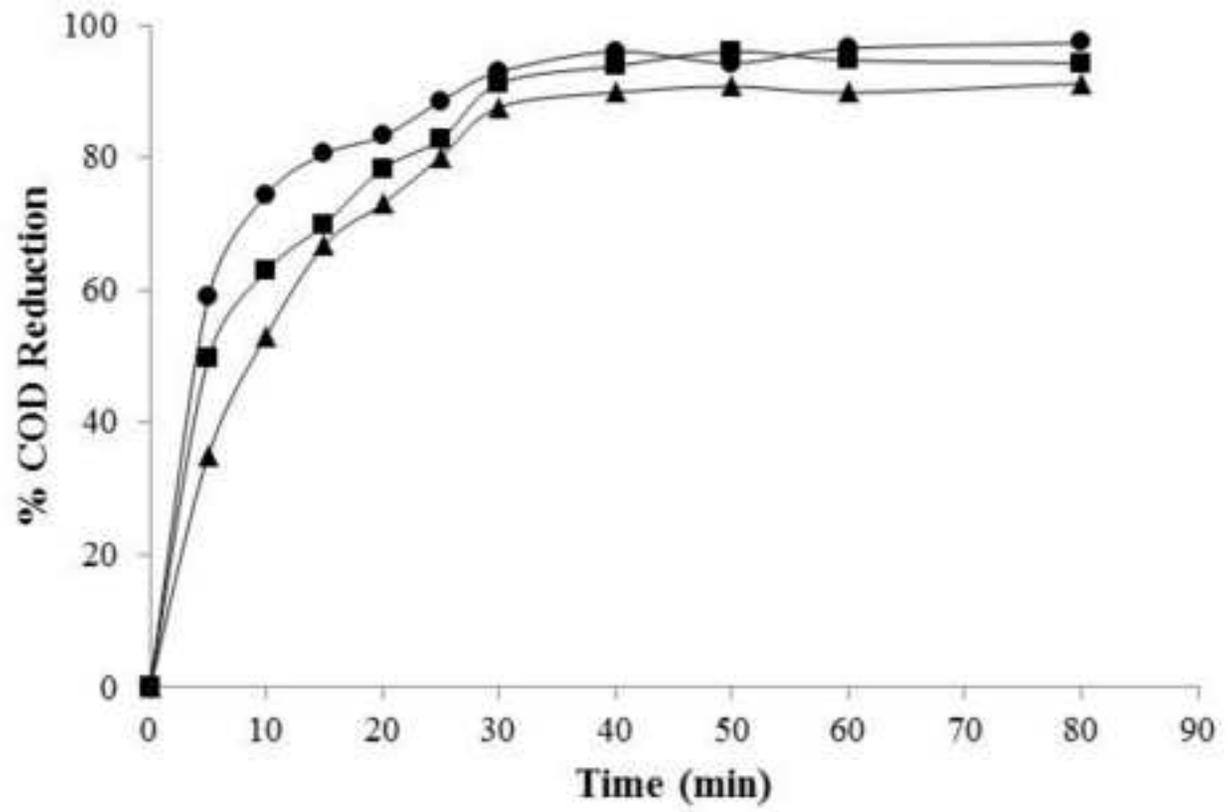
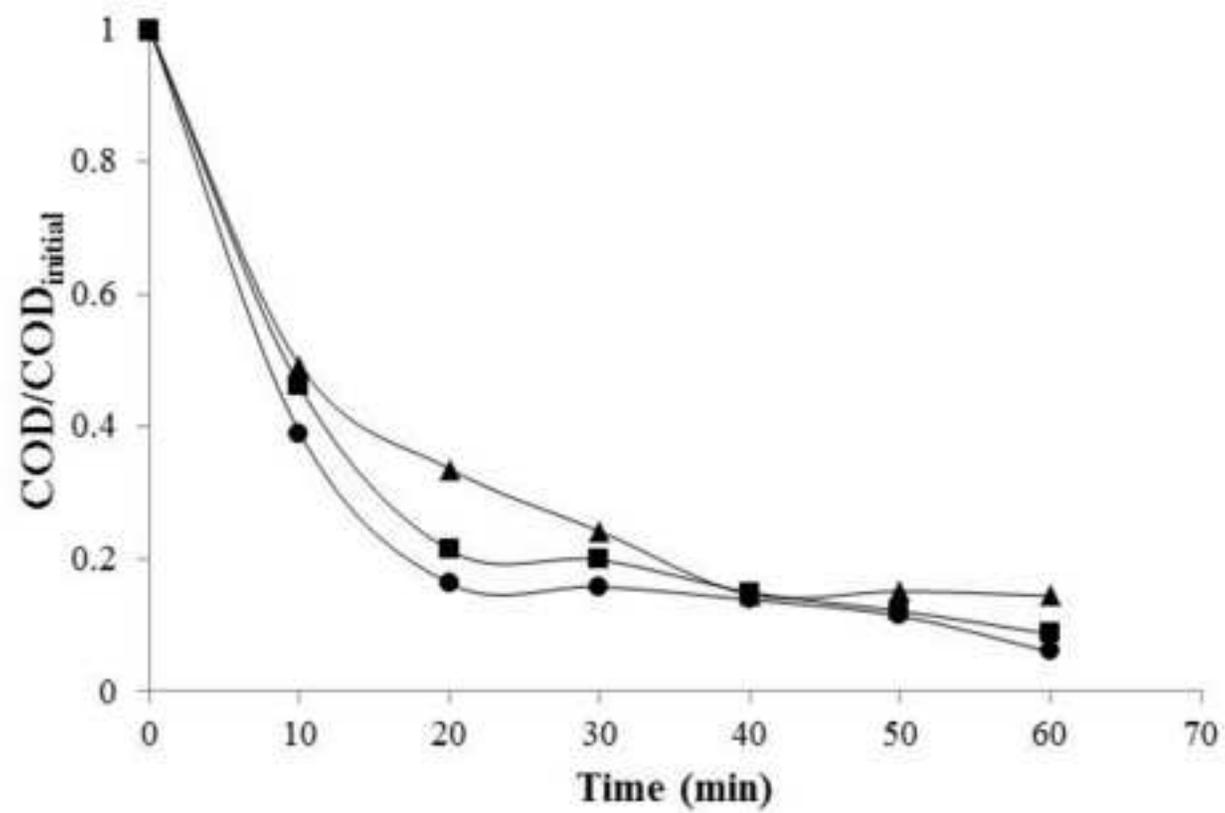


Figure
[Click here to download high resolution image](#)



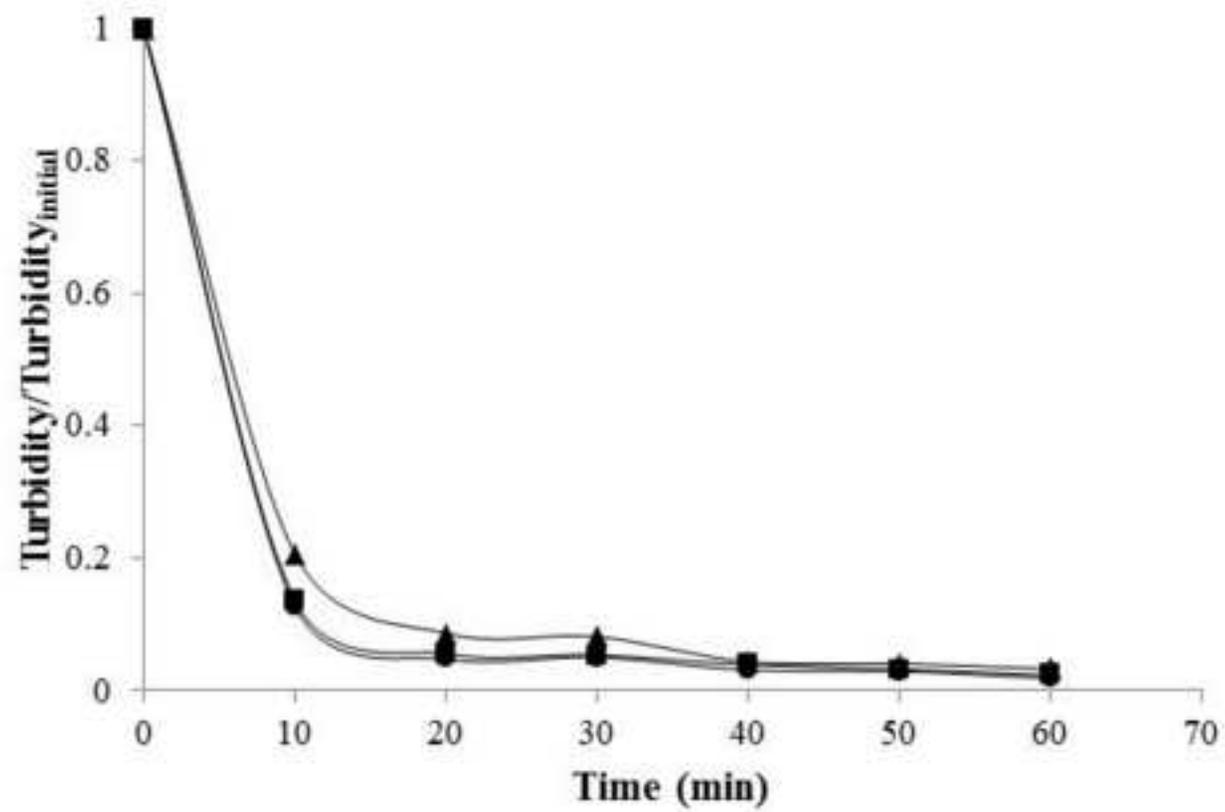
Figure

[Click here to download high resolution image](#)



Figure

[Click here to download high resolution image](#)



RESULTADOS Y DISCUSIÓN GENERAL

4.3 Primer artículo

Con la intención de verificar la factibilidad de la electrocoagulación y electrooxidación de las aguas residuales oleosas de un servicio de lavado y engrasado, se realizaron pruebas exploratorias previas a la experimentación formal. Las variables fueron electrolito de soporte, densidad de corriente, intensidad de agitación y tiempo de reacción.

Lo primero que se comprobó con dos electrodos, separados una distancia aproximada de 1 centímetro, fue si la intensidad de corriente capaz de suministrar la fuente de alimentación era suficiente para evitar el añadido de algún electrolito de soporte. Se verificó que se alcanzaba un rango de densidad de corriente dentro del cual quedaban comprendidos valores que ya habían sido empleados para la electrocoagulación de aguas oleosas.

La búsqueda de la simplicidad también sugirió que la electrocoagulación libre de agitación podría ser una opción destacada para la eliminación de materia suspendida y oleosa, no obstante después de dejar el montaje un tiempo de alrededor de 60 minutos, una leve fracción del aceite en suspensión emergió a la superficie del agua, la cual se mezcló con la espuma que propician los gases de oxígeno e hidrógeno de la electrólisis.

En efecto, para conseguir una mayor eliminación de aceite emulsificado entonces se recurrió a la agitación del sistema que favoreciera la homogenización de las especies en solución, pero que paralelamente se impidiera el rompimiento de los coágulos formados. Entonces, una velocidad moderada de 60 rpm fue utilizada. Una inspección visual mostró que la fracción de aceite removida fue mayor, además que una aparición de lodo más prominente se hizo indudable.

Otras variables examinadas fue el número de electrodos y el volumen del líquido. A partir de dos electrodos se aumentaron hasta cuatro y un volumen de casi 250 mL se aumentó hasta 1 litro. Esto se efectuó para justificar la constante toma de muestras que perturbaran al mínimo el volumen original y

la mayor generación de catión Fe o Al con más electrodos. Con ese estudio la fase exploratoria había concluido y comenzarían los experimentos formales en los que se medirían diversos parámetros.

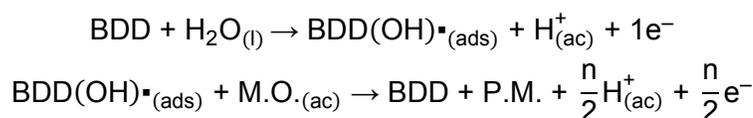
En el panorama general del tema se planteo la electrocoagulación del agua y posteriormente la electrooxidación del efluente, juntos entregarían una calidad de agua que cumpliría con la normatividad de descarga hacia el alcantarillado público municipal e incluso el reuso para el lavado, de por lo menos el chasis de los automoviles. Como indicador o análogo a la depuración del agua se ocuparon los parámetros básicos de DQO, turbiedad y color.

La investigación se amplió al evaluar primero el efecto del pH en los métodos electroquímicos antes del efecto de la densidad de corriente, en cada uno de ellos. En el rango evaluado, se encontró que en un pH neutro, la electrocoagulación con electrodos de aluminio produjo los mejores resultados debido a la mayor formación del hidróxido del metal. En valores cercanos a la neutralidad, la eficiencia disminuyó. Por otra parte, con los electrodos de hierro se notaron dos pH con los que se alcanzó la mayor eficiencia, 7 y 10.

Puesto que la eficiencia de remoción de la DQO y turbiedad con los electrodos de aluminio fue ligeramente superior, entonces se eligieron para la electrooxidación. Además, el agua generada con los electrodos de hierro tenía una coloración amarillenta indeseable. La densidad de corriente preferible correspondió a 10.5 mA/cm^2 con la que se consiguieron remociones en una proporción más cercana a las densidades superiores, que a la inferior de 5 mA/cm^2 .

La electrooxidación del efluente de la electrocoagulación con electrodos de aluminio a un pH de 8 se seleccionó para la evaluación final del tratamiento secuencial combinado, ya que proporcionó una eliminación “promedio” del intervalo entre 6 y 10 unidades. Adicionalmente, la electrocoagulación con un pH inicial de 7, modifica el valor a 8, siendo éste nuevo pH el que puede ocuparse en la electrooxidación sin ningún acondicionamiento posterior del agua.

La materia orgánica, constituida por uno o varios compuestos en solución acuosa, experimenta lo que se conoce como mineralización cuando se expone a los radicales hidroxilo fisioadsorbidos en la superficie del ánodo. Las reacciones que han sido argumentadas son:



donde BDD es un electrodo de diamante dopado, P.M. productos de mineralización y M.O. materia orgánica (Kapalka *et al.*, 2010). En las pruebas de “la influencia del pH inicial en la electrooxidación” y “el efecto de la densidad de corriente en la electrooxidación” el porcentaje de mineralización en términos del abatimiento de la DQO se resumen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Mineralización de materia orgánica medida como DQO en la electrooxidación

Variable	Etapa influencia de pH inicial ó densidad de corriente		
pH	Mineralización		
6	34.5		
7	33.2		
8	32.6		
9	30.1		
10	27.6		
Tiempo	Densidad de corriente		
	5 mA/cm²	10 mA/cm²	15 mA/cm²
20	10.3	19.0	24.9
40	12.6	23.6	33.2
60	20.5	29.7	43.7
80	28.1	42.5	56.4
100	40.7	54.1	65.5
120	46.6	62.7	75.6

Exponiendo el agua a 60 minutos de electrocoagulación y 120 minutos de electrooxidación, el acoplamiento por lotes de ambos métodos logró disminuir muchos de los parámetros más allá del 85 % de las concentraciones y/o niveles iniciales. Con énfasis especial se puede mencionar que de todos los parámetros medidos, las G&A y la DBO₅

cumplen con las directrices para la reutilización de agua que erige la EPA (EPA, 1992).

4.3.1 Costos de operación en la electrocoagulación

Es importante recordar que la depuración del agua residual tiene un costo asociado. Por lo tanto, se puede presentar esta información complementaria relativa a la electrocoagulación. Las variables involucradas en el tratamiento han sido agrupadas, en varios artículos, como costos de operación e identificadas en electrodos, energía eléctrica, mano de obra, mantenimiento, desagüado de lodos incluyendo disposición. Estableciendo relaciones entre algunas de ellas, entonces es posible simplificar una expresión (Kuokkanen *et al.*, 2013; Kobya *et al.*, 2016):

$$CO = aCon_{energía} + bCon_{electrodo} + cCon_{químico}$$

donde:

CO: Costos de operación

Con_{energía}: Consumo de energía

Con_{electrodo}: Consumo de electrodo

Con_{químico}: Consumo químico

a, b y c: Coeficientes de los precios de energía, electrodos y reactivos químicos utilizados, respectivamente.

A fin de computar Con_{energía} y Con_{electrodo} las expresiones que deben ocuparse son:

$$Con_{energía}(kWh/m^3) = \frac{U \times i \times t_{op}}{v}$$

$$Con_{energía}(kWh/kg DQO) = \frac{U \times i \times t_{op}}{v \times (C_{i,DQO} \times R_{e,DQO})}$$

donde:

U: Voltaje de celda en volts

i: Corriente en amperes

t_{op} : Tiempo de operación en horas

v : Volumen de agua residual en m^3

$C_{i,DQO}$: DQO inicial del agua residual en kg/m^3

$R_{e,DQO}$: Eficiencia de remoción de DQO.

$$Con_{electrodo}(kg/m^3) = \frac{i \times t_{op} \times M_m}{z \times F \times v}$$

donde:

M_m : Masa molecular del electrodo ($M_{mAl} = 0.02698$ kg/mol; $M_{mFe} = 0.05585$ kg/mol; $M_{mCu} = 0.06355$ kg/mol; $M_{mZn} = 0.06538$ kg/mol)

t_{op} : Tiempo de operación en segundos

z : Número de electrones transferidos ($z_{Al} = 3$; $z_{Fe} = 3$; $z_{Cu} = 2$; $z_{Zn} = 2$)

F : Constante de Faraday 96.487 C/mol

Con base en las dos primeras ecuaciones, se genera la tabla 4.2. En ella se muestran los costos referidos a la energía eléctrica consumida para los dos casos de electrocoagulación con electrodos de aluminio y hierro, así como los cuatro valores de densidad de corriente ocupados en cada uno.

Tabla 4.2 Consumos y costos de energía eléctrica en la electrocoagulación

		Aluminio				Hierro			
j	Tiempo (horas)	Consumo (kWh/m ³)	Consumo (kWh/kg DQO)	Costo por litro agua	Costo por mg de DQO	Consumo (kWh/m ³)	Consumo (kWh/kg DQO)	Costo por litro agua	Costo por mg de DQO
5.3 mA/cm ²	0.25	683	12421	0.6531	0.0119	657	14609	0.6285	0.0140
	0.5	1366	6211	1.3062	0.0059	1315	6031	1.2569	0.0058
	0.75	2050	4658	1.9593	0.0045	1972	4402	1.8854	0.0042
	1	2733	4647	2.6124	0.0044	2630	4457	2.5139	0.0043
10.5 mA/cm ²	0.25	2246	11231	2.1474	0.0107	2297	14821	2.1962	0.0142
	0.5	4492	12479	4.2947	0.0119	4595	11125	4.3923	0.0106
	0.75	6739	11231	6.4421	0.0107	6892	10974	6.5885	0.0105
	1	8985	11231	8.5895	0.0107	9189	11781	8.7847	0.0113
13.0 mA/cm ²	0.25	3958	15831	3.7836	0.0151	4035	17952	3.8571	0.0172
	0.5	7916	18625	7.5673	0.0178	8069	17932	7.7142	0.0171
	0.75	11873	18847	11.351	0.0180	12104	17169	11.571	0.0164

	1	15831	18847	15.135	0.0180	16139	19681	15.428	0.0188
21 mA/cm ²	0.25	6688	22292	6.3933	0.0213	6585	21243	6.2957	0.0203
	0.5	13375	25721	12.787	0.0246	13171	23947	12.591	0.0229
	0.75	20063	28458	19.180	0.0272	19756	25658	18.887	0.0245
	1	26750	30398	25.573	0.0291	26342	31174	25.183	0.0298

j: Densidad de corriente. Coeficiente a = 0.956. Nota: los costos están en MXN

En relación a los electrodos también se puede computar el consumo en términos de kilogramos sobre metro cúbico o sus unidades equivalentes. La ecuación que se utiliza concierne a $Con_{electrodo}$, que ya se escribió. En la tabla 4.3 se compendian las cantidades.

Tabla 4.3 Consumos y costos de material electrodico en la electrocoagulación

j	Tiempo (segundos)	Aluminio			Hierro		
		Consumo electrodo (kg/m ³)	Costo consumo electrodo/m ³	Costo consumo electrodo/L	Consumo electrodo (kg/m ³)	Costo consumo electrodo/m ³	Costo consumo electrodo/L
5.3 mA/cm ²	900	0.0433	714	0.7141	0.1343	771	0.7714
	1800	0.0865	1428	1.4282	0.2686	1543	1.5429
	2700	0.1298	2142	2.1423	0.4029	2314	2.3143
	3600	0.1730	2856	2.8564	0.5372	3086	3.0857
10.5 mA/cm ²	900	0.0856	1414	1.4141	0.2659	1528	1.5276
	1800	0.1713	2828	2.8281	0.5319	3055	3.0552
	2700	0.2569	4242	4.2422	0.7978	4583	4.5828
	3600	0.3426	5656	5.6562	1.0638	6110	6.1104
15.8 mA/cm ²	900	0.1289	2129	2.1287	0.4004	2300	2.2996
	1800	0.2579	4257	4.2574	0.8007	4599	4.5992
	2700	0.3868	6386	6.3861	1.2011	6899	6.8988
	3600	0.5157	8515	8.5148	1.6014	9198	9.1985
21 mA/cm ²	900	0.1713	2828	2.8281	0.5319	3055	3.0552
	1800	0.3426	5656	5.6562	1.0638	6110	6.1104
	2700	0.5139	8484	8.4843	1.5957	9166	9.1655
	3600	0.6852	11312	11.312	2.1276	12221	12.221

j: Densidad de corriente. Información para coeficiente b; 7.874g de Al con precio \$130.00 y 22.979g de Fe con precio \$132. Nota: los costos están en MXN

Cabe mencionar que no se modificó el pH para la electrocoagulación con ningún reactivo ácido o básico, por lo que no existió una aportación al costo por consumo químico. Entonces en la tabla 4.4 se concentran los datos finales del análisis.

Tabla 4.4 Costos en la electrocoagulación del agua residual oleosa

	Tiempo	Costo de operación por litro de agua residual (MXN)			
Aluminio	15	1.37	3.56	5.91	9.22
	30	2.73	7.12	11.82	18.44
	45	4.10	10.68	17.74	27.66
	60	5.47	14.25	23.65	36.89
Hierro	15	1.40	3.72	6.16	9.35
	30	2.80	7.45	12.31	18.70
	45	4.20	11.17	18.47	28.05
	60	5.60	14.90	24.63	37.40
		5.3 mA/cm²	10.5 mA/cm²	15.8 mA/cm²	21 mA/cm²

j: Densidad de corriente. Nota: los costos están en MXN

4.3.2 Sedimentación posterior a la electrocoagulación

A fin de enriquecer el trabajo, se llevaron a cabo ensayos de sedimentación con el agua al término de la electrocoagulación con los electrodos de aluminio y los de hierro. Las cantidades se graficaron como la normalización de alturas (H/H_0) en el eje “y” contra el tiempo en el eje “x”.

A pesar de que el agua se homogenizó completamente antes de verterla a la celda electroquímica y que la electrocoagulación se desarrollo en condiciones iguales para los dos conjuntos de los electrodos, los grupos de curvas en las gráficas desvelaron que el hierro propició una sedimentación más rápida y que además los floculos se compactaron más, como se confirmó visualmente. El evento se atribuyó a que la densidad del hierro es tres veces mayor que la del aluminio, lo que produce flóculos más densos.

4.3.2.1 Análisis de las curvas de sedimentación

La sedimentación sucede cuando están presentes sólidos es suspensión no estabilizados, señalado como reposo relativo, por lo que tienden a descender por causa de una diferencia de peso específico entre ellos y el líquido que los contiene. Dependiendo de la naturaleza y concentración de los sólidos se puede clasificar en sedimentación discreta, floculenta y zonal (Ramalho, 2003).

En la sedimentación zonal la concentración de sólidos provoca la distinción de la interface sólido-líquido a medida que transcurre el proceso. Esto coincide con el tipo de sedimentación exhibido en nuestro caso. Con base en esta deducción, es posible encontrar la relación entre el tiempo (t_u) y nivel de compactación de sólidos (H_u) a partir de dos métodos 1) Kynch y 2) Dick.

La diferencia entre estos dos métodos radica en que el primero requiere un ensayo de sedimentación simple a una sola concentración inicial de sólidos, mientras que el segundo, conocido también como flujo de sólidos, necesita una serie de pruebas a diferentes concentraciones y, por tanto un número igual de curvas puede representarse.

En nuestra circunstancia, exclusivamente se puede concertar el método de Kynch puesto que la concentración inicial de sólidos en cada corrida siempre fue la misma. Conviene recordar que las únicas variables fueron el pH y los electrodos utilizados en la electrocoagulación.

El procedimiento para encontrar el tiempo de compactación a partir de el nivel de compactación, o viceversa, es gráfico. Los pasos tienen en cuenta 1) construir una gráfica de alturas de la interfase en función del tiempo, 2) trazar una línea tangente vertical para la zona de clarificación y otra horizontal para la compactación y 3) proyectar una recta bisectriz desde la unión donde se cortan las tangentes hasta otro punto que seccione la curva. El punto C_c donde la bisectriz divide la curva proporciona el instante (t_u) y la altura (H_u) que separa la compresión de la clarificación. En la figura 4.1 se presenta la secuencia descrita. La recta tangente al punto C_c (color gris) permite encontrar H_u de la capa de sólidos después que ha pasado t_u .

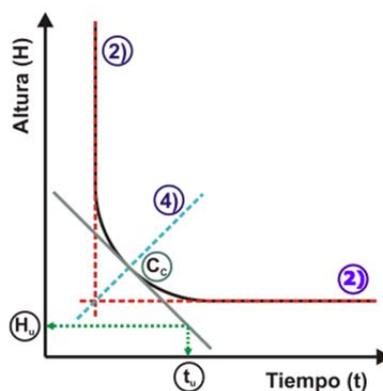


Figura 4.1 Curva de sedimentación de lodo

4.3.3 Caracterización del lodo

Finalmente se ejecutó en SEM y EDX una caracterización del lodo resultante de la electrocoagulación bajo el escenario óptimo, en él la densidad de corriente, pH inicial y tiempo de reacción fue de 10.5 mA/cm², 7 y 60 minutos, respectivamente. Los tratamientos con los electrodos de hierro y de aluminio fueron abarcados.

4.3.4 Resultados de SEM y EDS

A pesar de que el propósito del análisis con SEM era reunir información sobre las diferencias o cambios morfológicos en el lodo generado a partir de la electrocoagulación con los electrodos de hierro contra los electrodos de aluminio, solamente se pudo notar que los electrodos de aluminio produjeron agregados más pequeños y polvorientos en comparación con los electrodos de hierro.

A diferencia del análisis sobre las imágenes expuestas por el microscopio electrónico de barrido, la EDX resulto ser más valiosa para obtener información acerca de las muestras. Se distinguió en los espectros del lodo, colectado despues de la electrocoagulación a un pH de 7 del agua presedimentada a una densidad de 10.5 mA/cm² impuesta por 60 minutos, la distribución relativa de los elementos. Los elementos reconocidos comprendieron C, O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti y Fe. Como podría preverse, las cantidades obtenidas son mayores según el material electródico que se haya utilizado. El porcentaje de aluminio fue de 2.8 % y 1.33 % de hierro, mientras que se alcanzó un 4.08 % y 7.12 % en el lodo generado con los electrodos de aluminio y hierro, respectivamente. Asimismo, debido a la abundancia del silicio en la corteza terrestre (Caselles, 2014), porcentajes de 6 y 14 % sustentaron las muestras con el mismo orden de material electródico. En la figura 4.2 se esquematiza la distribución porcentual de los elementos encontrados.

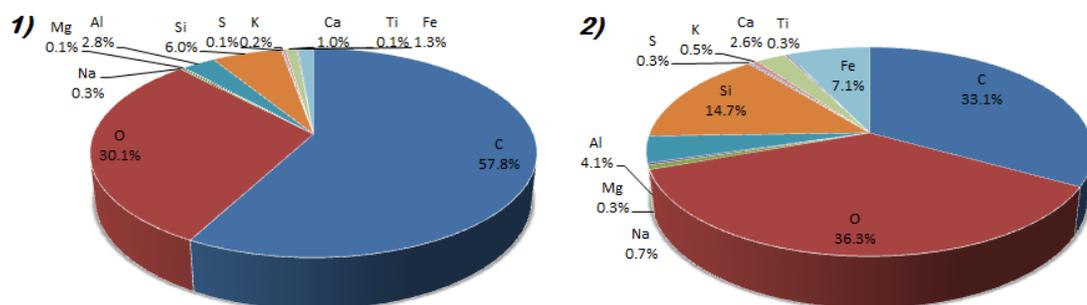


Figura 4.2 Abundancia en porcentaje de los elementos C, O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti y Fe en el lodo proveniente de la electrocoagulación con electrodos de 1) aluminio y 2) hierro.

4.4 Segundo artículo

Después de haber explorado los métodos electroquímicos para abatir contaminantes del agua residual oleosa, otro proceso se planteó a fin de tener una alternativa al esquema de lotes en batch de electrocoagulación y electrooxidación.

La electrocoagulación actuaría nuevamente para eliminar al máximo la materia suspendida, dejando un efluente en estado conveniente para otra etapa de oxidación avanzada. Los métodos examinados fueron 1) peróxido de hidrógeno sin luz, 2) peróxido de hidrógeno con luz solar, 3) peróxido de hidrógeno con luz uv de longitud de onda 254 nm, 4) ozonación y 5) ozonación catalítica. Sin embargo, ninguno de ellos exhibió una remoción de DQO prometedora.

En respuesta a esa dificultad, los tratamientos con base en generación de radicales hidroxilo fueron desestimados. Un distinto enfoque resultó necesario, por lo que se recurrió a un método físico tradicional pero efectivo, la adsorción en adsorbentes poco habituales. La gama estudiada fue 1) bentonita cálcica, 2) kaolín, 3) sílica gel y 4) alúmina activada. Una vez más, los valores remanentes de DQO no fueron satisfactorios.

Por medio de la experiencia ganada, se escogió el adsorbente más frecuentemente utilizado y que además ostenta una estructura de poro y área

superficial excepcional (Khalilia *et al.*, 2000): el carbón activado. Además, éste adsorbente se ha registrado como el más antiguo en la depuración de agua (Bhatnagar *et al.*, 2013).

En relación a la adsorción de compuestos en fase acuosa se puede observar un tema en común, las pruebas en modo batch para la exploración del grado de adsorción. En ellas se varía la cantidad de adsorbente permaneciendo constante la concentración de adsorbato o viceversa. Finalmente, los datos recolectados se ajustan a los modelos de isotermas de equilibrio de adsorción y cinéticos de adsorción que consideren los autores.

Un esquema muy similar a esas investigaciones se esbozó pero tomando en cuenta el efluente de la electrocoagulación. Esta fase fue restringida al empleo de tres pares de electrodos: aluminio, cobre y zinc. La densidad de corriente, 10 mA/cm^2 , y el tiempo de reacción, 60 minutos, coincidieron con las cantidades del primer artículo. El pH inicial no se alteró.

4.4.1 Costos de operación en la electrocoagulación

Del mismo modo que se llevó a cabo un estudio respecto a los costos de operación en el primer artículo que fue publicado, en esta ocasión también se realizó porque la electrocoagulación constituyó una de las etapas del tratamiento. Las tablas se presentan a continuación:

Tabla 4.5 Consumos y costos de energía eléctrica en la electrocoagulación

Material electródico	Tiempo (horas)	Consumo (kWh/m³)	Consumo (kWh/kg DQO)	Costo por litro agua	Costo por mg de DQO
Aluminio	10	2336	8224	2.23	0.0079
	20	4671	9652	4.47	0.0092
	30	7007	10966	6.70	0.0105
	40	9343	12149	8.93	0.0116
	50	11678	12777	11.16	0.0122
	60	14014	14909	13.40	0.0143
Cobre	10	2387	9783	2.28	0.0094
	20	4774	11128	4.56	0.0106
	30	7161	13798	6.85	0.0132

Resultados y discusión general

	40	9548	13097	9.13	0.0125
	50	11935	13734	11.41	0.0131
	60	14322	15601	13.69	0.0149
Zinc	10	2143	10506	2.05	0.0100
	20	4286	10610	4.10	0.0101
	30	6430	13284	6.15	0.0127
	40	8573	14193	8.20	0.0136
	50	10716	13668	10.24	0.0131
	60	12859	15093	12.29	0.0144

Densidad de corriente $j = 10.5 \text{ mA/cm}^2$. Coeficiente $a = 0.956$. Nota: los costos están en MXN

Tabla 4.6 Consumos y costos de material electrodico en la electrocoagulación

Material electrodico	Tiempo (segundos)	Consumo electrodo (kg/m^3)	Costo consumo electrodo/ m^3	Costo consumo electrodo/L
Aluminio	600	0.0431	711	0.71
	1200	0.0861	1422	1.42
	1800	0.1292	2133	2.13
	2400	0.1722	2844	2.84
	3000	0.2153	3555	3.55
	3600	0.2584	4266	4.27
Cobre	600	0.1521	706	0.71
	1200	0.3043	1411	1.41
	1800	0.4564	2117	2.12
	2400	0.6086	2822	2.82
	3000	0.7607	3528	3.53
	3600	0.9129	4233	4.23
Zinc	600	0.1565	1064	1.06
	1200	0.3131	2128	2.13
	1800	0.4696	3192	3.19
	2400	0.6261	4256	4.26
	3000	0.7826	5320	5.32
	3600	0.9392	6383	6.38

Densidad de corriente $j = 10.5 \text{ mA/cm}^2$. Información para coeficiente b ; 7.874g de Al con precio \$130.00, 65.856g de Cu con precio \$305, 52.479g de Zn con precio \$357. Nota: los costos están en MXN

Tabla 4.7 Costos en la electrocoagulación del agua residual oleosa

Costo de operación por litro de agua residual (MXN)			
Tiempo	Aluminio	Cobre	Zinc
10	2.94	2.99	3.11
20	5.89	5.98	6.23
30	8.83	8.96	9.34
40	11.78	11.95	12.45
50	14.72	14.94	15.56
60	17.66	17.93	18.68

Densidad de corriente $j = 10.5 \text{ mA/cm}^2$. Nota: los costos están en MXN

La diferencia respecto al precedente análisis consiste en la densidad de corriente, examinando únicamente 10 mA/cm^2 , además de los materiales electródicos, añadiendo el cobre y zinc pero excluyendo el hierro.

4.4.2 Modelos de equilibrio de adsorción y cinéticos

Cabe mencionar que los modelos de Langmuir, Freundlich, Jovanovic y Temkin para las isotermas de equilibrio, así como los cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Avrami–Erofeev, Elovich y difusión intrapartícula incorporan todos dos parámetros. Particularmente la elección se realizó para excluir software especializado o procedimientos iterativos tortuosos inherentes a los modelos que precisan un número mayor de parámetros (Wu *et al.*, 2010).

Una ventaja adicional reside en que se pueden linealizar antes de comenzar con la serie de cálculos. Aún más, cualquier expresión linealizada es capaz de concentrar pares de datos que se representan gráficamente en un sistema coordinado bidimensional. En la tabla 4.8 se agrupan, cuando es factible, las formas linealizadas de los modelos.

Tabla 4.8 Modelos de isotermas de equilibrio de adsorción y cinéticos de adsorción

Modelo de isoterma o cinético	Forma no lineal
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$

Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
Jovanovic	$q_e = q_m(1 - \exp^{-(K_J C_e)})$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} (\ln K_T) + \frac{RT}{b} (\ln C_e)$
Pseudo primer orden	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - q_e k_1 t$
Pseudo segundo orden	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$
Avrami-Erofeev	$q_t = q_e(1 - \exp(-k_{Av} t^n))$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} (\ln(\alpha\beta)) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$
Difusión intrapartícula	$q_t = k_i t^{1/2}$

Fuente: Wang y Yan, 2011; Liu y Zhang, 2015.

Únicamente, los modelos Jovanovic y Avrami-Erofeev se resuelven sin una linealización directa. La ecuación de Avrami-Erofeev, por ejemplo, previo a la estructura lineal final se utiliza en dos ocasiones consecutivas la función logaritmo natural sobre los números de “y”. En cuanto a la ecuación de Jovanovic, que también reviste iteraciones durante el ajuste, debe ser separada de forma que K_J no esté en el mismo miembro que q_m . Asignando valores a q_m se estiman las “y”, buscando que graficadas con las “x” se aproximen sucesivamente hacia una línea recta para alcanzar un R^2 similar a la unidad.

En ese contexto, R^2 no es un criterio suficiente para juzgar la calidad del ajuste. Dentro de una variedad de estadísticos disponibles (Ho *et al.*, 2002) se añadió uno para tomar decisiones respecto a la adecuación de los modelos, el PDEM. La expresión es la siguiente (Subramanyam y Das, 2014):

$$PDEM = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{Q_{exp} - Q_{cal}}{Q_{exp}} \right)}{N - P}}$$

donde Q_{exp} son las Q en el tiempo t del experimento, Q_{cal} son las Q estimadas con la isoterma de adsorción o el modelo cinético, N es el número de datos y P son los parámetros del modelo que está siendo calculado.

La combinación de R^2 y PDEM se interpreta como favorable al modelo ajustado, si paralelamente R^2 es cercano al número uno y PDEM es la cantidad más pequeña. Así pues, el orden en que los modelos de isothermas de equilibrio obtuvieron el mejor ajuste fue: Jovanovic > Langmuir > Freundlich > Temkin, independientemente del conjunto de electrodos usados en la electrocoagulación. Por su parte, procurando una tendencia, en los modelos cinéticos fue: pseudo segundo orden > Avrami-Erofeev > Elovich > pseudo primer orden > difusión intrapartícula, con el efluente de la electrocoagulación restringida al empleo de electrodos de aluminio.

Si el lector quiere visualizar la representación en gráficas de los modelos relativos a los ensayos de isothermas de equilibrio o cinéticos de adsorción, deberá acudir al anexo “A.2 Graficas de los modelos de equilibrio y cinéticos de adsorción”

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Del presente trabajo de investigación las siguientes conclusiones pueden ser extraídas:

- La electrocoagulación, en configuración batch, del agua descargada por un servicio de lavado y engrasado con un arreglo de electrodos en serie fue llevada a cabo. Cuatro electrodos de aluminio o hierro se utilizaron.
- A una densidad de corriente de 10.5 mA/cm^2 se exploró el efecto del pH inicial en la electrocoagulación, encontrándose que los electrodos de aluminio tienen influencia sobre el proceso a un pH de 7 y los electrodos de hierro a 7 y 10.
- Los electrodos de hierro se descartaron en los tratamientos posteriores como electrooxidación o adsorción debido a que propician una coloración amarillenta en el transcurso de la electrocoagulación.
- La máxima densidad de corriente en el rango, 21.0 mA/cm^2 , aplicada por 60 minutos a un pH inicial de 7, proporcionó una disminución de turbiedad de 94.5 y 95.3 % y DQO de 81 y 84 % con los electrodos de hierro y aluminio, respectivamente.
- El lodo generado con los electrodos de hierro sedimentó más rápido y se compactó más que el lodo proveniente de los electrodos de aluminio. Por lo que la densidad del metal fue sustancial en los ensayos de sedimentación.
- La electrooxidación fue poco dependiente del pH inicial, pero ya que el pH 7 del agua cruda conduce a una remoción superior en la fase de electrocoagulación, entonces el pH final (8) de aquella etapa fue el inicial en la electrooxidación.
- La electrooxidación redujo los parámetros: DQO_T (82 %), DQO_S (63 %), color (81 %), turbiedad (18 %), DBO_5 (73 %) G&A (≈ 100 %) y SAAM (81 %).

- El efluente de la secuencia electrocoagulación y electrooxidación tuvo concentraciones en los parámetros DBO₅ (10.56 mg O₂/L) y G&A (no detectado) inferiores a los límites máximos de la Norma Oficial Mexicana, NOM-003-SEMARNAT-1997, y de las directrices para la reutilización de agua establecidas por la EPA.
- En general, los niveles finales de los parámetros fueron suficientemente bajos, enfatizando el aspecto estético (turbiedad y color), como para reutilizar el agua con confianza en el lavado del chasis de los automóviles.
- Los modelos para las isothermas de equilibrio de adsorción que mejor ajustaron los datos experimentales, tomando en cuenta los estadísticos R² y PDEM, fueron Jovanovic y Langmuir. La respuesta de buen ajuste simultánea es atribuible a la propuesta de ambos: adsorción monocapa sobre una superficie sólida homogénea. La diferencia solamente reside en que el enfoque Jovanovic desprecia interacciones laterales (Rangabhashiyam *et al.*, 2014; Hadi *et al.*, 2010) pero asume contactos mecánicos de las moléculas del soluto en la interface adsorbente solución (Shahbeig *et al.*, 2013)
- Reconociendo que el modelo de Langmuir es el más utilizado, entonces la capacidad máxima de adsorción calculada fue 37.45, 30.96 y 31.25 mg/g en el agua sometida a electrocoagulación con electrodos de aluminio, cobre y zinc, respectivamente.
- Con base en la medición de la DQO, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción fue de 40 minutos usando electrodos de aluminio. El hallazgo validó la recolección de muestras, en un instante levemente posterior a ese intervalo de tiempo, para las las soluciones procedentes de las pruebas de electrocoagulación con cobre o zinc.

- El modelo de pseudo segundo orden, con base en R^2 y PDEM, fue el que mejor expresó la tendencia de los datos cinéticos respecto a Avrami-Erofeev, Elovich, pseudo primer orden y difusión intrapartícula.
- La DQO llegó hasta 9, 21 y 34 mg de O_2/L con la electrocoagulación usando electrodos de aluminio, cobre y zinc seguida por adsorción en carbón activado a una dosis de 22.5 g/L. Por otra parte, la electrocoagulación con electrodos de aluminio y adsorción simultánea con 22.5 g de carbón activado disminuyó hasta 94 y 98 % la DQO y la turbiedad, respectivamente.
- La modelación no procedió con los ensayos de electrocoagulación conjuntada con la adsorción debido a la interacción concomitante de las especies implicadas en el proceso. Esta condición ya ha sido descrita por otros autores (Narayanan y Ganesan, 2009).
- En el esquema de electrocoagulación seguido por adsorción, los coliformes fecales, expresados como NMP/100 mL, así como las concentraciones en mg/L de G&A, DBO_5 y SST fueron 28, no detectada, 28 y 22, respectivamente. Las cantidades resultaron ser menores al límite máximo permisible de la Norma Oficial Mexicana, NOM-003-SEMARNAT-1997.
- Al igual que en la primer propuesta de electrocoagulación y electrooxidación, la calidad del agua tratada con electrocoagulación posterior adsorción, admitiría su reuso para el lavado del chasis de los automóviles.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Agustin, M. B.; Sengpracha, W. P.; Phutdhawong, W. 2008. *Electrocoagulation of Palm Oil Mill Effluent*. International Journal of Environmental Research and Public Health 5(3):177 – 180.
- Alade, A. O.; Jameel, A. T.; Muyubi, S. A.; Karim, M. I. A.; Alam, M. Z. 2011. *Removal of oil and grease as emerging pollutants of concern (epc) in wastewater stream*. IIUM Engineering Journal 12(4):161 – 169.
- Anglada, A.; Urtiaga, A.; Ortiz, I. 2009. *Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications*. Journal of chemical technology and biotechnology 84:1747 – 1755.
- Ahmad, Z.; Mahmood, Q.; Ahmad, I.; Haider, A.; Suleman, M.; Wu, D. 2011. *Chemical oxidation of carwash industry wastewater as an effort to decrease water pollution*. Physics and Chemistry of the Earth 36(9–11):465 – 469.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition. APHA-AWWA-WPCF American Public Health Association, Washington, DC, USA, 1999.
- A.P.I., 1990. *Design and operation of oil–water separators*. Publicación 421. 1ª edición. American Petroleum Institute Washington D. C., E. U. 43 pp.
- Babu, B. R.; Sasi, S.; Saravanan, K. R.; Murugan, N. V. 2011. *Treatment of engine oil effluent by electrooxidation and aerobic biological degradation*. The Sustainable Environment Research 21(2):109–116.
- Barron^a, A. R. 2012. *Surface Morphology and Structure*. En Physical Methods in Chemistry and Nano Science. Connexions, E. U. 700 pp.
- Barron^b, A. R. 2012. *Elemental analysis*. En Physical Methods in Chemistry and Nano Science. Connexions, E. U. 700 pp.

- Bellebia, S.; Kacha, S; Bouyakoub, A. Z.; Derriche, Z. 2012. *Experimental investigation of chemical oxygen demand and turbidity removal from cardboard paper mill effluents using combined electrocoagulation and adsorption processes*. Environmental Progress & Sustainable Energy 31(3):361–370.
- Bhatnagar, A.; Hogland, W.; Marques, M.; Sillanpää, M. 2013. *An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications*. Chemical Engineering Journal 219: 499–511.
- Bottero, J. Y.; Cases, J. M.; Fiessinger, F.; Poirier, J. E. 1980. *Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions*. The Journal of Physical Chemistry 84(22):2933 – 2939.
- Bottero, J. Y.; Tchoubar D.; Cases, J. M.; Fiessinger, F. 1982. *Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride 2. Nature and structure by small-angle x-ray scattering*. The Journal of Physical Chemistry 86(18):3667 – 3673.
- Brown, C. 2002. *Water conservation in the professional car wash industry*. International Carwash Association. 60 pp.
- Bukhari, A. A. 2008. *Investigation of the electro-coagulation treatment process for the removal of total suspended solids and turbidity from municipal wastewater*. Bioresource Technology 99:914-921
- Butler, E.; Hung, Y-T.; Yu-Li., R.; Suleiman, M. 2011. *Electrocoagulation in wastewater treatment*. Water 3:495 – 525.
- Caselles, M. J.; Gómez, M. R.; Molero, M.; Sardá, J. 2014. *Elementos semimetales de los grupos IV A y III A*. En Química aplicada a la ingeniería. Universidad Nacional de Educacion a Distancia, España. 803 pp.

- CCME, 1999. *Polycyclic aromatic hydrocarbons*. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, Canadian Council of Ministers of the Environment. 16 pp
- CEPA, 1994. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Canadian Environmental Protection Act. Environment Canada and Health Canada, Ottawa, Ontario. EN40-215/42E. 68 pp
- CFAMM. *Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)*. Central Facility for Advanced Microscopy and Microanalysis, University of California, Riverside. 12 pp
- Cook, J. W.; Hewett C. L.; Hieger, I. 1933. *The isolation of a cancer producing hydrocarbon from coal tar*. Part I, II and III. Journal of the Chemical Society 395-405.
- D.O.F., 2003. Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 “*límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*”. Publicación 23 de abril de 2003.
- D.E.Q. 2016. *Do I need a permit to discharge wastewater from vehicle washing activities at municipally owned vehicle maintenance facilities?* Water Resources Division, Michigan Department of Environmental Quality. 5 pp. Recuperado de <http://www.michigan.gov/deg>.
- EPA, 1992. *Manual guidelines for water reuse*. EPA/625/R-92/004. Washington, D.C.; U.S. Environmental Protection Agency, 245 pp.
- Hadi, M.; Samarghandi, M. R.; McKay, G. 2010. *Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors*. Chemical Engineering Journal 160(2):408-416.
- Hanna, 2016a. Manual de Instrucciones, HI 3874 Test Kit de Nitrato, Hanna instruments.

- Hanna, 2016b. Manual de Instrucciones, HI 38049 Test Kit Amoniaco para Agua Dulce con Checker Disc, Hanna instruments.
- Hanna, 2016c. Manual de Instrucciones, HI 38001 Test Kit para Sulfato Rango Bajo y Alto, Hanna instruments.
- Illhan, F.; Kurt, U.; Apaydin, O.; Gonullu, M.T. 2008. *Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes*. Environmental Engineering Science 154:381-389.
- Kapalka, A.; Fóti, G.; Comninellis, C. 2010. *Basic principles of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment*. En "Electrochemistry for the Environment" Springer, New York. 567 pp.
- Khalilia, N. R.; Pan, M.; Sandí, G. 2000. *Determination of fractal dimensions of solid carbons from gas and liquid phase adsorption isotherms*. Carbon 38(4):573–588.
- King, S. 1999. *Small quantity generator oily wastewater management study*, Final Report. Seattle, WA: Local Hazardous Waste Management Program in King County. 52 pp.
- Kobyas, M.; Gengec, E.; Demirbas, E. 2016. *Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process*. Chemical engineering and processing: process intensification 101: 87–100.
- Kotta, E.; Kalogerakis, N.; Mantzavinos, D. 2007. *The effect of solids on the electrochemical treatment of olive mil effluents*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 82:504 – 511.
- Kuokkanen, V.; Kuokkanen, T.; Rämö, J.; Lassi, U. 2013. *Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater – a review*. Green and Sustainable Chemistry 3:89-121.

- Kwach, B. O. y Lalah, J. O. 2009. *High concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons found in water and sediments of car wash and kisat areas of Winam Gulf, lake Victoria-Kenya*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 83(5):727 – 733.
- Lau, W. J.; Ismail, A. F.; Firdaus, S. 2013. *Car wash industry in Malaysia: Treatment of car wash effluent using ultrafiltration and nanofiltration membranes*. Separation and Purification Technology 104:26 – 31.
- Letterman, R.D.; Amirtharajah, A.; O'Melia C. R. 1999. *Coagulation and flocculation*. En Water Quality and Treatment A Handbook of Community Water Supplies. 5a edición. McGraw Hill, E. U. 1248 pp.
- Linares-Hernández, I.; Barrera-Díaz, C.; Roa-Morales, G.; Bilyeu, B.; Ureña-Núñez, F. 2007. *A combined electrocoagulation–sorption process applied to mixed industrial wastewater*. Journal of Hazardous Materials 144(1–2):240 – 248.
- Liu, H.; Zhao, X.; Qu, J. 2009. *Electrocoagulation in water treatment*. En Electrochemistry for the environment. Springer, New York, 576 pp.
- Liu X.; Zhang L. 2015. *Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies*. Powder Technology 277:112–119.
- López, C. M. 2002. *Evaluación y optimización de la eficiencia de los separadores convencionales de aceite para los talleres y servicios para autos*. Tesis de grado de maestría. Toluca, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Centro Interamericano de Recursos del Agua. 160 pp.
- Locquin, M. y Langeron, M. 1983. *Instruments and techniques*. En Handbook of microscopy. Butterworth-Heinemann, E. U. 327 pp.
- Fall, C.; López-Vázquez, C. M.; Jiménez-Moleon, M. C.; Bâ, K.M.; Díaz-Delgado, C.; García-Pulido, D.; Lucero-Chavez, M. 2007. *Carwash*

- wastewaters: characteristics, volumes, and treatability by gravity oil separation*. Revista Mexicana de Ingeniería Química 6(2):175 – 184.
- Faust, S. D.; Aly, O. M. 1987. *Elements of surface chemistry*. En Adsorption processes for water treatment. 1a edición. Butterworth-Heinemann, E. U. 509 pp.
- Fernandes, A.; Catalao, E.; Ciriaco, L.; Pacheco, M. J.; Lopes, A. 2013. *Electrochemical treatment of leachates from sanitary landfills*. Journal of Electrochemical Science and Engineering 3(3):125 – 135.
- Gotsi, M.; Kalogerakis, N.; Psillakis, E.; Samaras, P.; Mantzavinos, D. 2005. *Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters*. Water Research 39:4177 – 4187.
- Grassi, M.; Kaykioglu, G.; Belgiorno V.; Lofrano, G. 2012. *Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process*. En Emerging Compounds Removal from Wastewater Natural and Solar Based Treatments. 1a edición. SpringerBriefs in Molecular Science, E. U. 106 pp.
- Ho, Y. S.; Porter, J. F.; McKay G. 2002. *Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems*. Water Air and Soil Pollution 141(1):1–33.
- Kammlott, G. W. 1971. *Some aspects of scanning electron microscopy*. Surface science 25:120–146.
- Narayanan, N. V y Ganesan, M. 2009. *Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation*. Journal of Hazardous Materials 161:575–580.
- Nixon, W. C. 1971. *The general principles of scanning electron microscopy*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences 216(837): 45–50.

- Noran Instruments. 1999. *Energy-dispersive x-ray microanalysis an introduction*. Middleton, Wisconsin. 68 pp
- Martínez–Huitle, C. A. y Ferro, S. 2006. *Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes*. Chemical Society Reviews 35:1324 – 1340.
- Mehta, R. 2012. *Interactions, Imaging and Spectra in SEM*. En Scanning electron microscopy. InTech, Croacia. 842 pp.
- Moore, J.W. y Ramamoorthy, S. 1984. *Aromatic hydrocarbons: Polycyclics*. En Organic chemicals in natural waters: Applied monitoring and impact assessment, R.S. DeSanto, ed. Springer–Verlag, New York. 308 pp.
- Morante, G. 2002. *Electrocoagulación de aguas residuales*. Revista colombiana de física. 34(2):484-487.
- Panizza, M.; Brillas, E.; Comninellis, C. 2008. *Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment*. Journal of environmental engineering and management 18(3): 139 – 153.
- Panizza, M.; Cerisola, G. 2009. *Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants*. Chemical Review 109:6541–6559.
- Panpanit, S.; Visvanathan, C.; Muttamara, S. 2000. *Separation of oil–water emulsion from car washes*. Water Science and Technology 41(10–11):109–116.
- Pereira de Carvalho, H.; Huang, J.; Zhao, M.; Liu, G.; Dong, L.; Liu, X. 2015. *Improvement of methylene blue removal by electrocoagulation/banana peel adsorption coupling in a batch system*. Alexandria Engineering Journal 54(3):777 – 786.
- Polcaro, A. M.; Mascia, M.; Palmas, S.; Vacca, A. 2010. *Case studies in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants*

using BDD en Electrochemistry for the Environment. Springer Science Business Media, New York, E.E.U.U. 567 pp.

Prabhakaran, D.; Kannadasan, T.; Chellamboli, C.; Sivakumar, P. 2012. *Experimental Studies on Electrochemical and photo oxidation of effluent containing ethyl benzene and optimization using RSM*. Journal of Advanced Scientific Research 3(4):89 – 93.

Primo, O. 2008. *Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de rsu mediante procesos de oxidación avanzada*. Tesis de doctorado. Universidad de Cantabria, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicaciones. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica. 333 pp.

Quiroz, M. A.; Ferro, S.; Martínez–Huitle, C. A.; Meas, Y. 2006. *Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment*. Journal of Brazilian Chemical Society 17(2):227 – 236.

Ramalho, R. S. 2003. *Pretratamientos y tratamientos primarios*. En Tratamiento de aguas residuales, edición revisada. Editorial Reverté, Barcelona, España. 705pp.

Rangabhashiyam, S.; Anu, N.; Giri Nandagopal, M. S.; Selvaraju, N. 2014. *Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts*. Journal of Environmental Chemical Engineering 2(1):398–414.

Rubí, H. 2007. *Tratabilidad de las aguas residuales de talleres de lavado y engrasado: desemeulsificación química*. Tesis de maestría. Centro Interamericano de Recursos del Agua, Facultad de Ingeniería, Universidad Autonoma del Estado de México. 175 pp.

Sarala, C. 2012. *Domestic wastewater treatment by electrocoagulation with fe-fe electrodes*. International Journal of Engineering Trends and Technology 3(4):530 – 533.

- Schramm, L. L. 1992. *Petroleum emulsions*. En *Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. American Chemical Society, Washington D. C., E. U. 428 pp
- Shahbeig, H.; Bagheri, N.; Ghorbanian, S. A.; Hallajisani, A.; Poorkarimi, S. 2013. *A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon*. *World Journal of Modelling and Simulation* 9(4):243–254.
- Sharma, S.; Ruparelia, J. P.; Patel, M.L. 2011. *A general review on advanced oxidation processes for waste water treatment*. Institute of Technology, Nirma university, Ahmedabad. 7 pp
- Soriano, J.; Del Campo, M. 1982. *El sistema microscópico electrónico de barrido–espectrómetro de dispersión de energía de rayos X. Aplicación al estudio del cemento*. *Revista de obras públicas* 129(3205):549 – 556.
- Sorrivas de Lozano, V.; Morales, A.; Yañez, M . J. 2014. *Fundamentos de la microscopía electrónica*. En *Principios y práctica de la Microscopía Electrónica*. 1a edición. 499 pp.
- Srirangsan, A.; Ongwandee, M.; Chavalparit, O. 2009. *Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process*. *EnvironmentAsia* 2:15 – 19.
- Subramanyam, B. y Das, A. 2014. *Linearised and non-linearised isotherm models optimization analysis by error functions and statistical means*. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 12(92):1–6.
- Tejocote-Pérez, M.; Balderas-Hernández, P.; Barrera-Díaz, C. E.; Roa-Morales, G; Natividad-Rangel, R. 2010. *Treatment of industrial effluents by a continuous system: Electrocoagulation – Activated sludge*. *Bioresource Technology* 101(20):7761 – 7766.
- UAM, 2016. *Apuntes de microscopía electrónica*. Universidad Autónoma Metropolitana. 52 pp.
<http://www.microscopiaelectronicauami.com/apuntes>.

- Vasudevan, S. 2013. *Anodes for Electrochemical Processes (Part-I)*. Research Journal of Chemical Sciences 3(5):1 – 2.
- Vernon-Parry, K. D. 2000. *Scanning electron microscopy: an introduction*. Analysis 13(4):40–44.
- Wang, L–G.; Yan, G–B. 2011. *Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals*. Desalination 274(1–3):81–90.
- Weiss, E.; Groenen-Serrano, K.; Savall, A. 2008. *A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes*. Journal of Applied Electrochemistry 38:329 – 337.
- Worch, E. 2012. *Introduction*. En Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes and Modeling. 1a edición. De Gruyter, Germany. 345 pp.
- Wu, F-C.; Liu, B-L.; Wu, K-T.; Tseng, R-L. 2010. *A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes*. Chemical engineering journal 162(1):21–27.
- Yang, R. T. 2003. *Introductory Remarks*. En Adsorbents: fundamentals and applications. 1a edición. Wiley-Interscience, E. U. 425 pp.

ANEXOS

A.1 Principio de funcionamiento SEM y EDX

Microscopio electrónico de barrido

En el microscopio de luz de campo claro, los fotones que refleja el objeto son los responsables de formar la imagen que se aprecia. Por el contrario, en SEM una superficie se bombardea con un haz de electrones. Las ventajas que se consiguen de esto son un mayor poder de resolución con la misma ampliación que el microscopio de luz. El poder de resolución dependerá de la energía, intensidad y anchura del haz de exploración, además de su alto grado de colimación (Locquin y Langeron, 1983), que se refiere a la “alineación” de un haz divergente o disperso para obtener un haz paralelo.

Un cañón crea una fuente de electrones que son acelerados hacia el ánodo debido a un potencial de unas pocas decenas de kV. Los cañones de uso general compendian filamentos de emisión térmica o de emisión de campo, conocidos como emisores de cátodo frío, en los que se produce un túnel cuántico de electrones (Vernon-Parry, 2000). Los electrones pasan a través una serie de lentes electromagnéticas para reducir el tamaño del haz hasta que alcance un perfil casi puntual. Un generador de barrido canaliza el haz de electrones hacia la superficie de la muestra. La interacción del haz fino de electrones con la muestra produce electrones secundarios, retrodispersados, Auger, rayos X y catodoluminiscencia (Sorrivas de Lozano *et al.*, 2014). En la figura 1 se presentan estas interacciones.

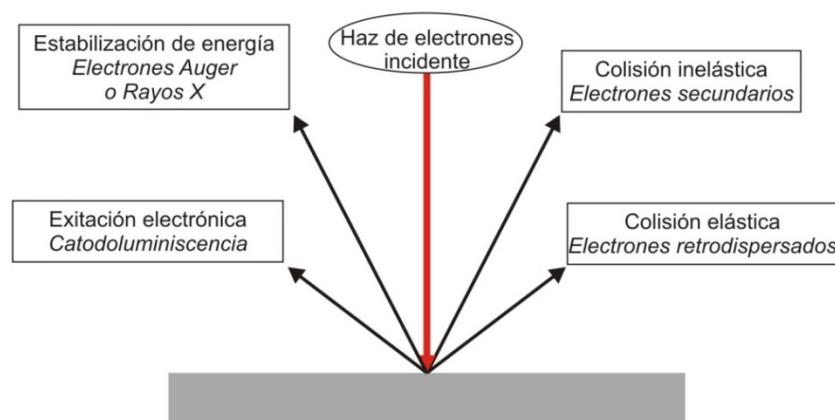


Figura 1 Señales emanadas en la interacción del haz con la muestra.

Adaptado de Barron^a, 2012.

Los electrones secundarios se liberan cuando colisionan inelásticamente los electrones del haz con los electrones de la muestra, poseen una energía inferior a 50 eV (Barron^a, 2012) y a la de los electrones retrodispersados.

Los electrones retrodispersados son la consecuencia de los enfrentamientos elásticos, lo que ocasiona que la trayectoria original de los electrones del haz se altere o invierta. Consecuentemente, pueden contribuir en la generación de electrones secundarios (Mehta, 2012)

Los electrones Auger surgen debido a la expulsión de un electrón secundario de una capa interna propiciando una vacancia con exceso de energía. Una transición tiende a equilibrar ese estado expulsando nuevamente otro electrón designado como electrón Auger (UAM, 2016). En el proceso descrito la energía excedente también se llega a estabilizar con la emisión de rayos X.

La catodoluminiscencia deriva de la incidencia de un haz de electrones de alta energía sobre materiales en el que un electrón se excita dejando un hueco. Si algún electrón se recombina con el hueco, se posibilita la emisión de un fotón con una longitud de onda ubicada en el rango del espectro visible (Sorrivas de Lozano *et al.*, 2014).

Las señales colectadas con los detectores, colocados en la cámara donde se encuentra la muestra, son amplificadas para para contrastar, diferenciar, integrar o procesar la información procedente de la muestra conforme el haz de electrones escanea su superficie. El generador de barrido se halla conectado a la pantalla del tubo de rayos catódicos de modo que el haz de electrones en este tubo también está siendo escaneado (Nixon, 1971). El escaneo simultáneo de ambos tipos de haces, el que se proyecta continuamente sobre la muestra y el que se obtiene, esta sincronizado de forma que hay una relación punto a punto que permite presentar en tiempo real el mapa del area bajo estudio (Kammlott, 1971). En la figura 2 se muestran los componentes básicos del microscopio electrónico de barrido.

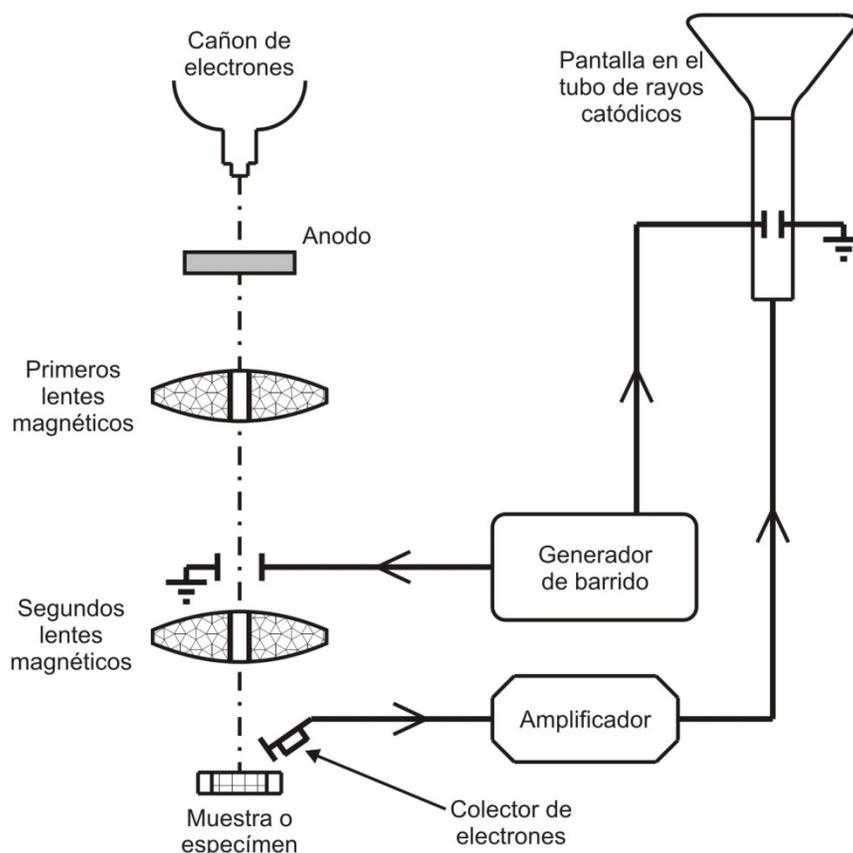


Figura 2 Componentes básicos del microscopio electrónico de barrido.

Fuente: Nixon, 1971.

Espectroscopía de energía dispersiva

La espectroscopía de energía dispersiva es una técnica analítica usada para investigar la composición de materiales sólidos. En la técnica se bombardea una muestra con un haz de electrones provocando la excitación de los electrones localizados cerca del núcleo y consecuentemente la emanación de un espectro de rayos X (CFAMM; NORAN Instruments, 1999; Barron^b, 2012). Las frecuencias de los rayos X serán características de los elementos químicos, por lo tanto medir esas emisiones puede proveer información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición cercana a la superficie de la muestra. El análisis cualitativo implica la identificación de las líneas en el espectro y el análisis cuantitativo la medición de las intensidades de línea para cada elemento.

Fundamento físico

La excitación de los electrones o la relajación de los mismos son conocidas como transiciones electrónicas. Estas obedecen la ley de la conservación de la energía. En la excitación se requiere de energía y en la relajación la liberación (Barron^b, 2012). La energía suministrada para conseguir la excitación proviene de una fuente externa, el haz de electrones. Cuando un electrón colisiona con otro en el átomo de la muestra, se crea una vacante de baja energía. Esto conduce a una cascada de electrones de niveles de energía más altos hasta que el átomo recupera un estado de mínima energía. En la recuperación hacia el estado de mínima energía, la vacancia es llenada y la energía desprendida en forma de radiación en la porción de rayos X del espectro.

Puesto que hay muchos niveles de energía en los átomos, los mecanismos posibles para el llenado de vacancias es numeroso. A pesar de ello, cada elemento emiten un patrón propio de rayos X, facilitando su identificación cualitativa. Adicionalmente, el conteo de los fotones por cada canal, señalados con las divisiones en la dirección del eje X, tiene una relación más o menos directa con la concentración de ese elemento (NORAN Instruments, 1999).

Componentes para el funcionamiento en EDX

Los fotones de rayos X se dirigen a un detector semiconductor fabricado de silicio dopado con litio. Cada electrón que ingresa al cristal pierde su energía creando fotoelectrones, que ionizan los átomos de silicio (Soriano y Del Campo, 1982). La diminuta carga eléctrica de vida corta que se ha producido después de la ionización se convierte en un pulso de voltaje y, posteriormente en una señal digital que refleja la energía del rayo X detectado. Asimismo, la señal digital añade un conteo sencillo al canal correspondiente de un analizador multicanal (NORAN Instruments, 1999). Los conteos acumulados producen sobre la pantalla de un tubo de rayos catódicos el registro instantáneo de las líneas en el espectro (Soriano y Del Campo, 1982). En la figura 3 se muestran los componentes básicos en EDX.

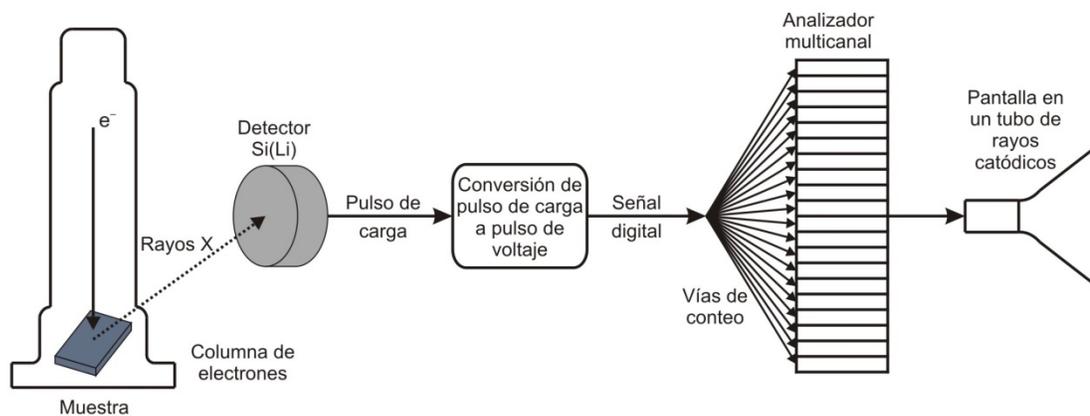


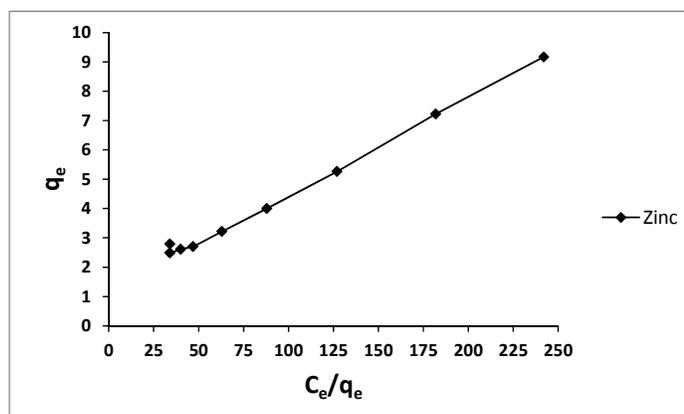
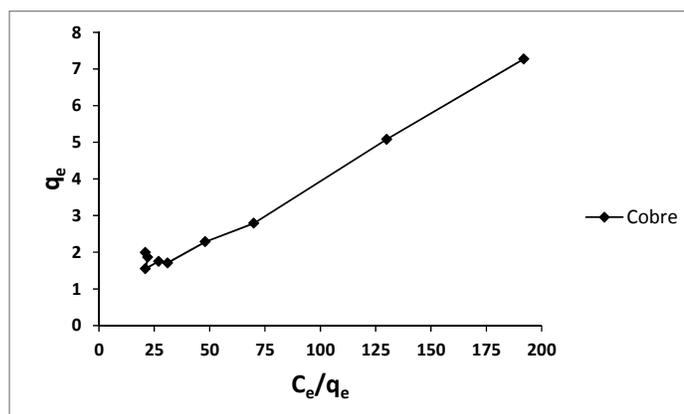
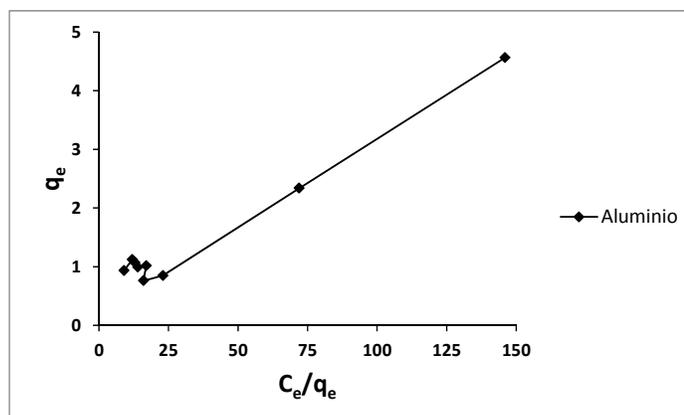
Figura 3 Componentes básicos en EDX.

Fuente: Noran instruments, 1999.

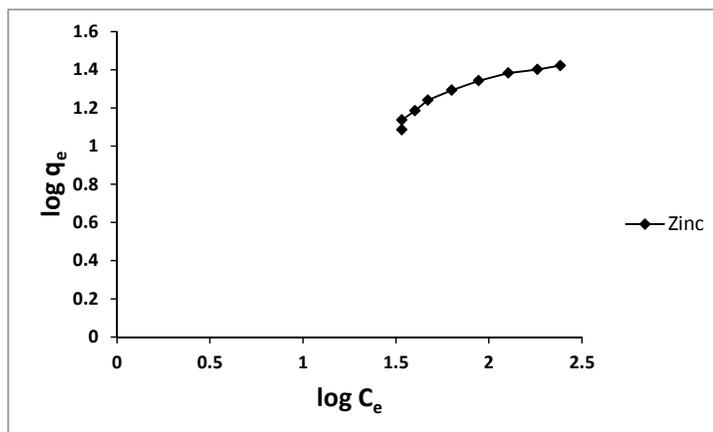
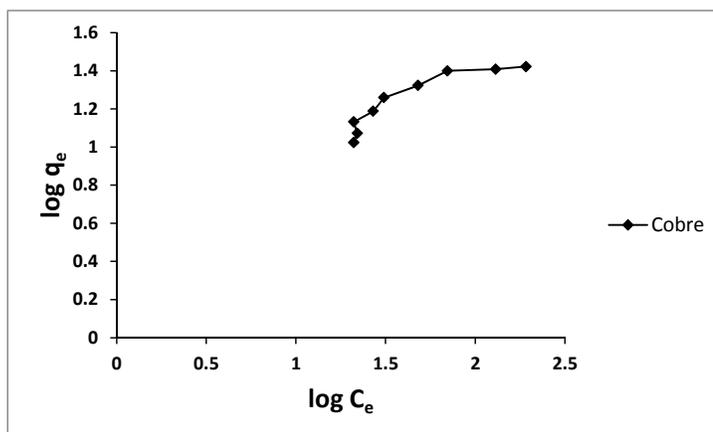
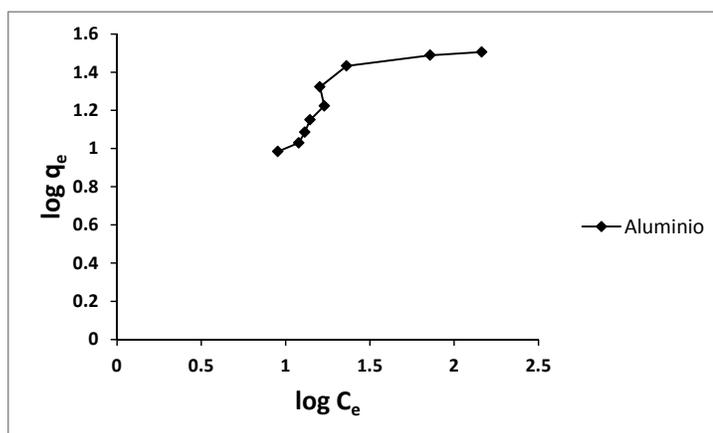
A.2 Graficas de los modelos de equilibrio y cinéticos de adsorción

Isotermas de equilibrio de adsorción

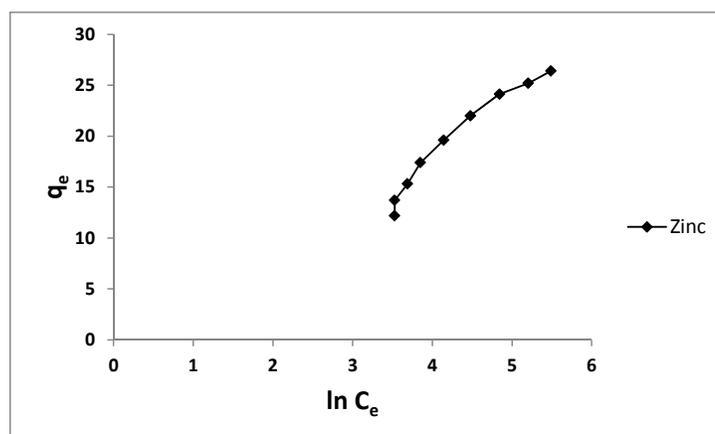
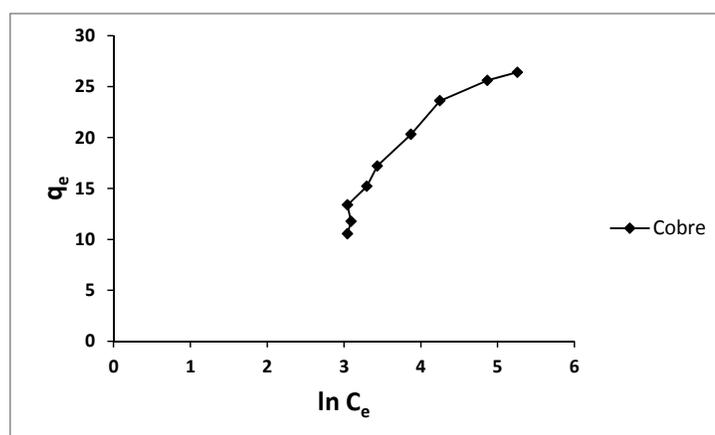
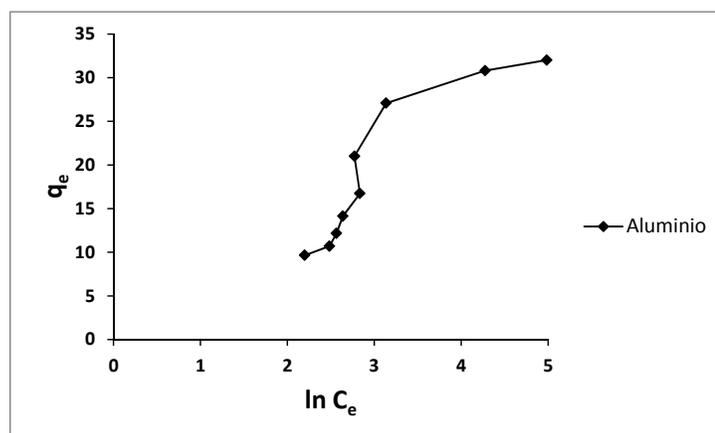
La linealización de los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin que se presenta a continuación permite obtener los parámetros, el coeficiente de determinación (R^2) y el porcentaje de desviación estándar de Marquardt.



Graficas del modelo de isoterma Langmuir: Aluminio, cobre y zinc

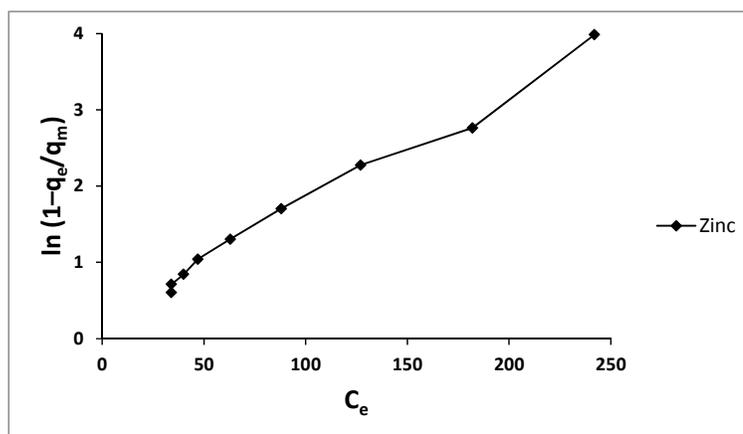
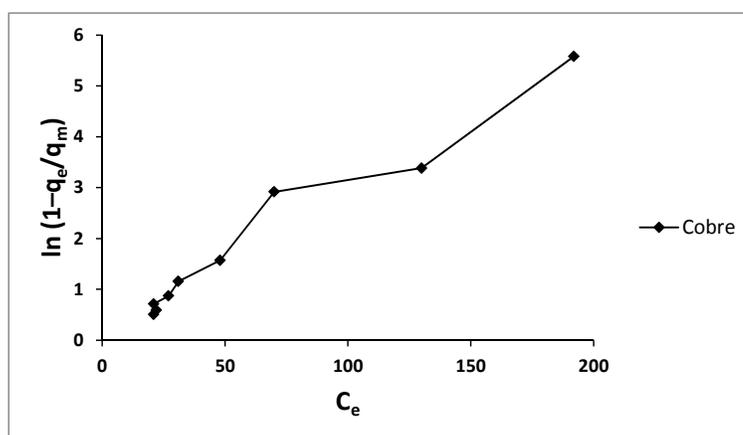
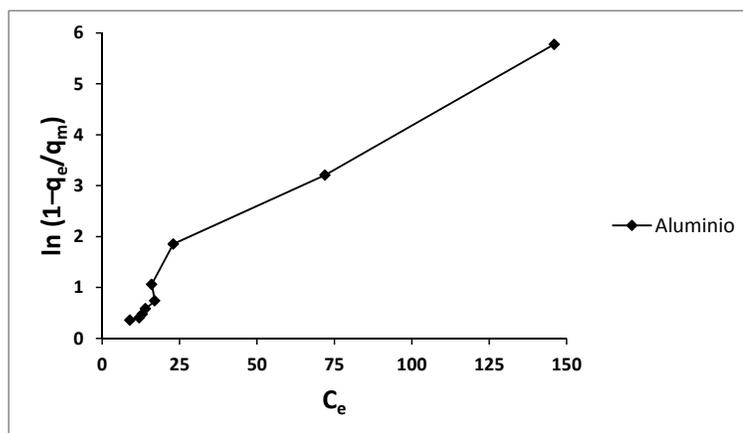


Graficas del modelo de isoterma Freundlich: Aluminio, cobre y zinc



Graficas del modelo de isoterma Temkin: Aluminio, cobre y zinc

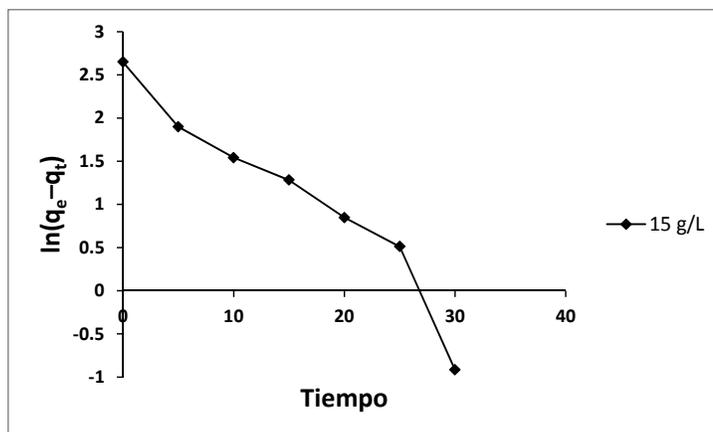
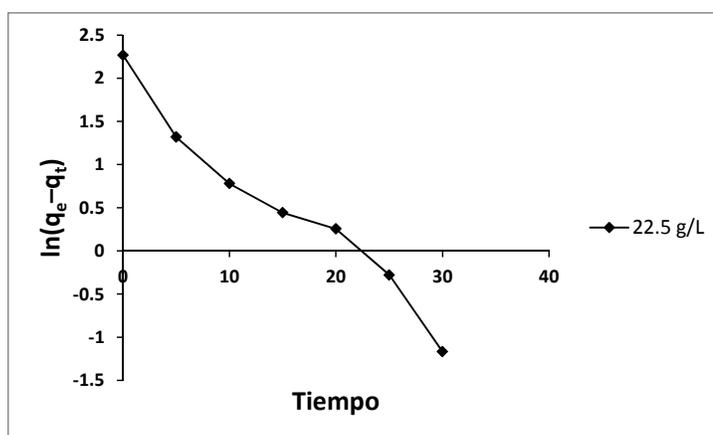
El modelo de Jovanovic requiere la aplicación consecutiva de la función logaritmo natural (\ln) y la propuesta del parámetro q_m hasta lograr un coeficiente de determinación más próximo a la unidad. Con ese procedimiento, se obtiene K_J .

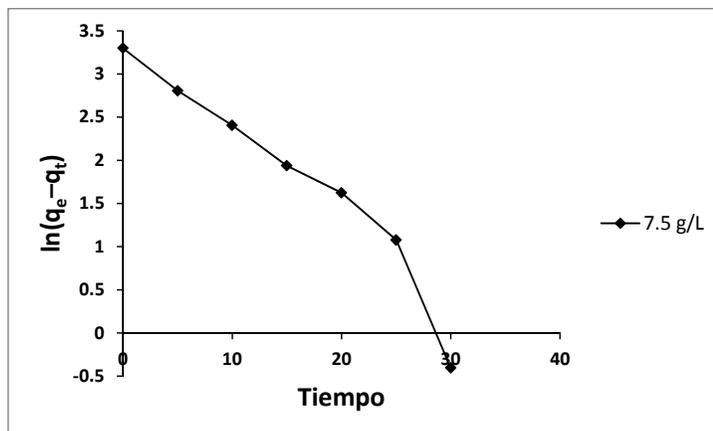


Graficas del modelo de isoterma Jovanovic: Aluminio, cobre y zinc

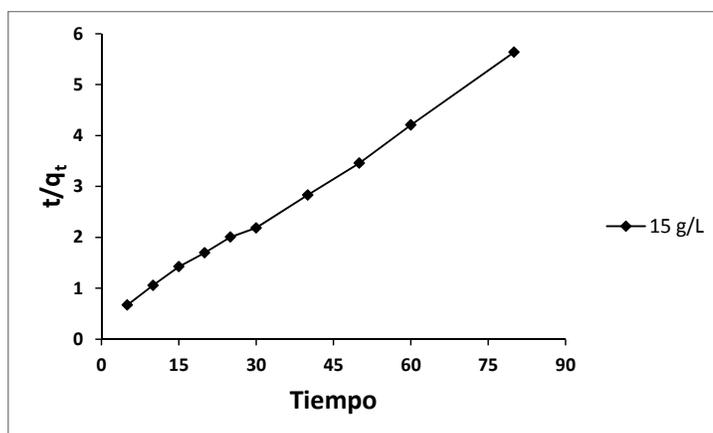
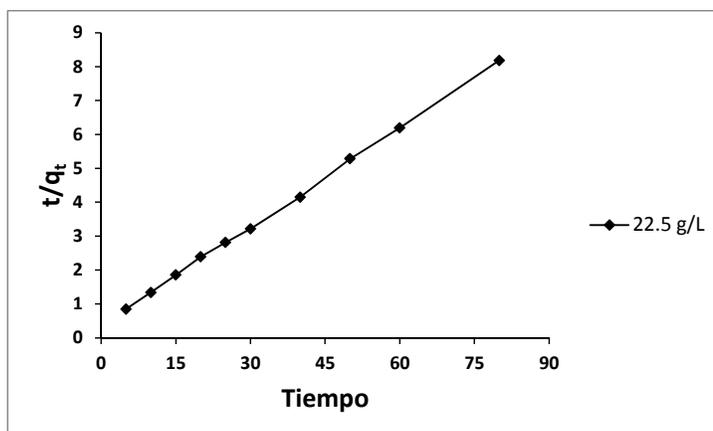
Modelos cinéticos de adsorción

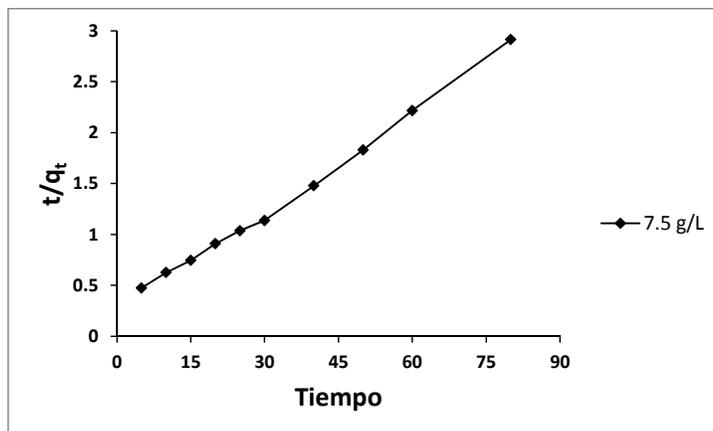
Las expresiones matemáticas de los modelos cinéticos en su forma no lineal revelan los parámetros de cada uno de ellos. En los métodos es necesario identificar a la(s) variable(s) que corresponden, incluyendo las operaciones implícitas, a la abscisa "x" y la ordenada "y". Asimismo, se posibilita el cálculo del coeficiente de determinación (R^2) y el porcentaje de desviación estándar de Marquardt. Se recuerda que el análisis solamente se llevó a cabo con el efluente de electrocoagulación con electrodos de aluminio.



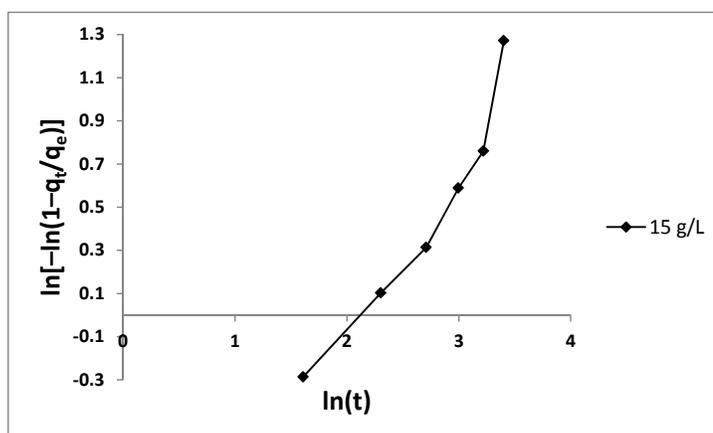
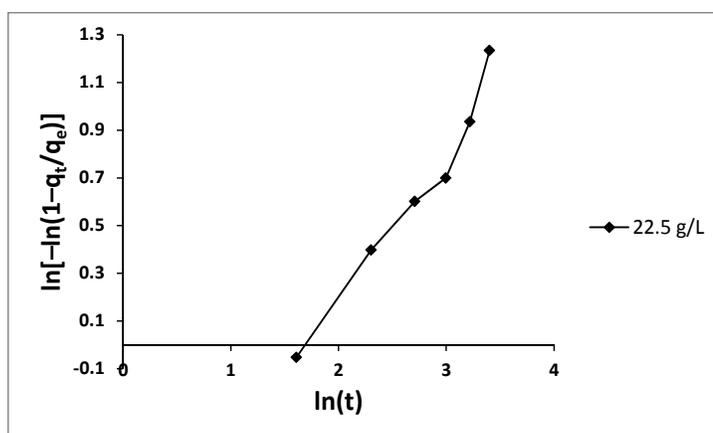


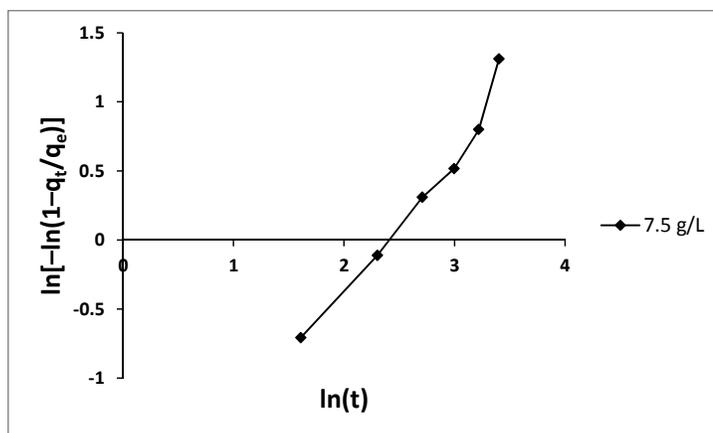
Graficas del modelo de pseudo primer orden: 22.5, 15 y 7.5 g/L



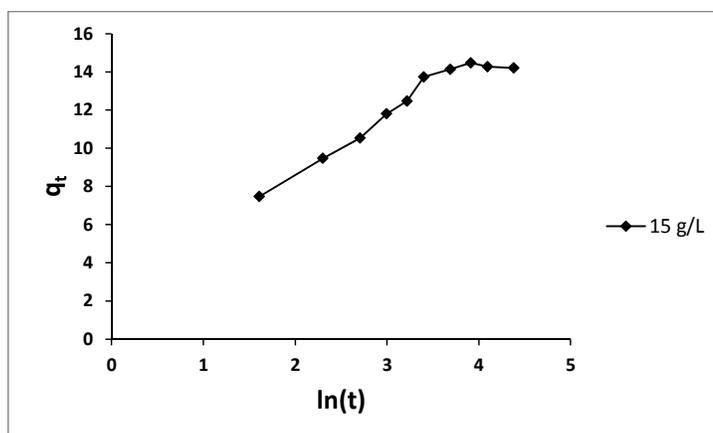
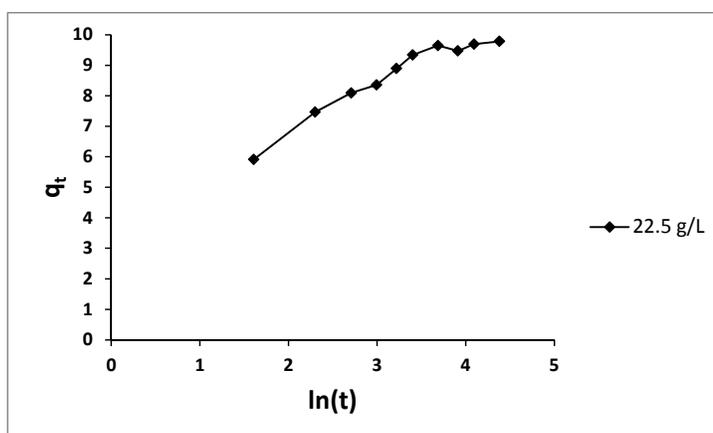


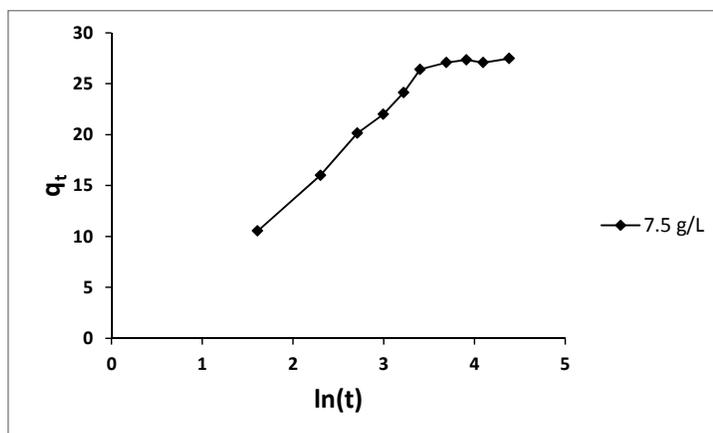
Graficas del modelo de pseudo segundo orden: 22.5, 15 y 7.5 g/L



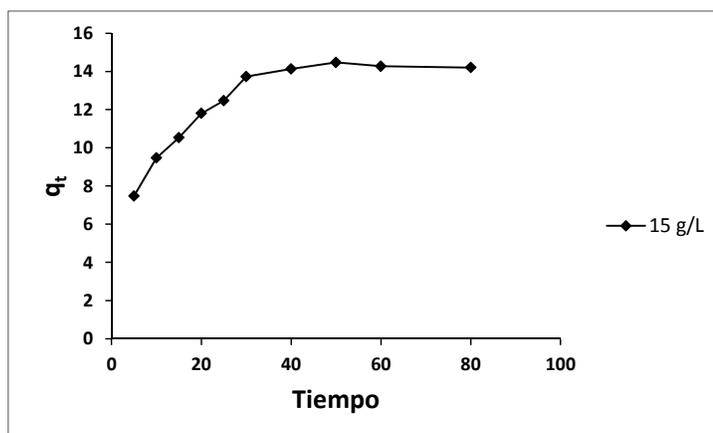
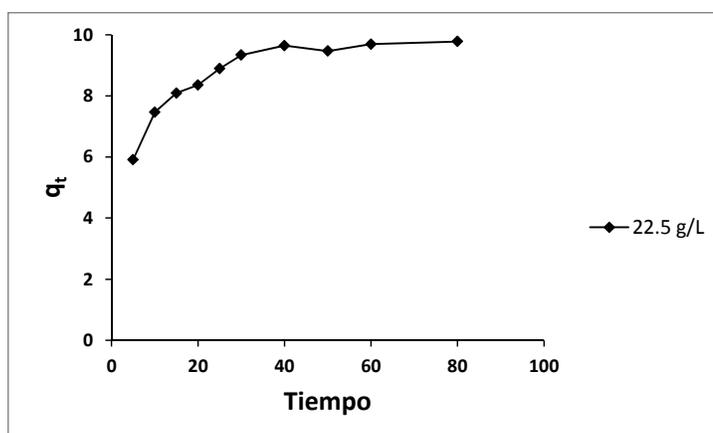


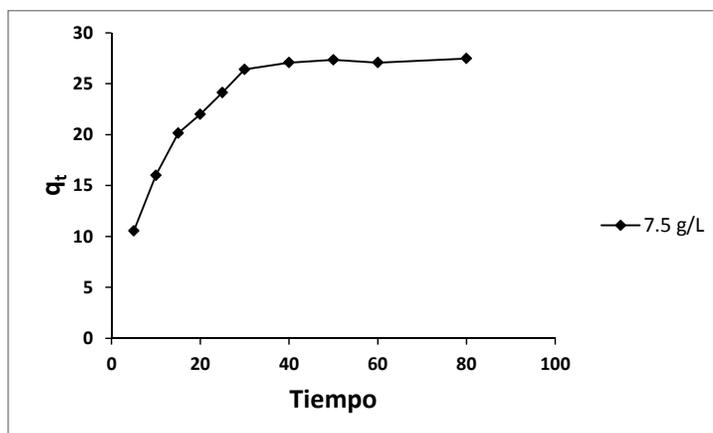
Graficas del modelo de Avrami-Erofeev: 22.5, 15 y 7.5 g/L





Graficas del modelo de Elovich: 22.5, 15 y 7.5 g/L





Graficas del modelo de difusión intrapartícula: 22.5, 15 y 7.5 g/L

A.3 Métodos para la determinación de parámetros

Grasas y aceites. La muestra de agua residual se filtra con un medio de tierra de diatomeas. Los componentes se extraen continuamente en un Soxhlet empleando hexano como disolvente durante un periodo de 4 horas. En la última etapa se evapora el hexano y se pesa el residuo contenido en el matraz para determinar la concentración de grasas y aceites (APHA, 1999).

DQO total. La materia orgánica e inorgánica del agua se oxida con una mezcla de ácido crómico y sulfúrico que se encuentra en ebullición por un periodo de 2 horas dentro de un tubo de digestión, después de transcurrido este tiempo se realiza una medición espectrofotométrica (APHA, 1999).

DQO soluble. El agua residual se hace pasar a través de un filtro de 0.45 μm y posteriormente se determina del mismo modo que la DQO total.

SAAM. La reacción de los surfactantes con el azul de metileno conduce a la formación de un par iónico que es extraído en 3 ocasiones del medio acuoso con cloroformo. En la fase orgánica se produce un color azul, el cual es susceptible de medirse por espectrofotometría a 652 nm (APHA, 1999).

Sólidos totales totales. Un volumen de 25 mL se pone en un capsula a peso constante y se evapora el agua a una temperatura entre 103–105°C. La diferencia entre el peso de la cápsula con el residuo y la cápsula vacía corresponde a los sólidos totales (APHA, 1999).

Turbiedad. Se llenó una celda limpia con el agua residual hasta el aforo de 25 mL y se introdujo al turbidímetro de campo “Sper Scientific LUTU-2016 Lutron Turbidity Meter”, previamente calibrado, para obtener el valor de la turbiedad.

Conductividad. Antes de llevar a cabo la determinación de este parámetro en un conjunto de muestras, se realizó la calibración del electrodo del instrumento portátil “EC/TDS Hydro Tester HM Digital” sumergiéndolo en una

solución patrón de cloruro de sodio (NaCl). Posteriormente, la muestra que se deseaba analizar se homogenizaba mediante una agitación moderada y se introducía en ella el electrodo. La conductividad se muestra en unidades de mS o μ S como se prefiera.

pH. Para llevar a cabo la determinación de este parámetro en un conjunto de muestras, primero se calibró el instrumento portátil “Anaheim Scientific P771” con soluciones amortiguadoras incluidas cuyos valores de pH son 4 y 7. La muestra que se deseaba analizar se homogenizó mediante una agitación moderada y se introdujo en ella el electrodo. El valor del pH considerado fue aquel se mostraba en la pantalla del instrumento después de que se había estabilizado.

Color. Se puede medir en una muestra en dos condiciones: 1) una vez que la turbiedad se ha eliminado por centrifugación o filtración, o bien 2) sin alterar las características originales, en cuyo caso se nombra como color aparente. El fundamento comprende la transmisión de la luz en el agua medida comparada contra un volumen del mismo líquido que ha sido bidestilado y cuya transmitancia es 100%. El colorímetro ocupado fue uno de tipo manual “Hanna Instruments HI 727”.

Alcalinidad. Referida como la capacidad del agua a neutralizar ácidos. Se debe principalmente al contenido de carbonato, bicarbonato, hidróxido o las sustancias que como producto de hidrólisis generan el ión hidroxilo. El método requiere la valoración de la muestra con una solución de ácido sulfúrico o clorhídrico de concentración conocida, que a su vez también se valora con un patrón primario de carbonato de sodio. En la alcalinidad total se usan los indicadores de fenolftaleína y anaranjado de metilo.

Metales. Específicamente para el aluminio se ocupa la espectrometría de absorción atómica de flama directa óxido nitroso–acetileno (APHA, 1999). El principio común en estos métodos yace en producir átomos en estado basal para después medir la cantidad de energía que absorben, la cual es

directamente proporcional a la concentración del elemento en la muestra analizada.

Cloruros. La argentometría es la técnica que se emplea para la determinación. Una solución neutra o ligeramente alcalina se valora con nitrato de plata utilizando como indicador cromato de potasio. La plata reacciona con los cloruros para precipitar cuantitativamente el cloruro de plata con color blanco. El consumo progresivo de los iones cloruro expone al cromato a la precipitación cuando reacciona con la plata. En ese momento cambia la coloración de la solución a anaranjado-rojizo además de la apariencia del precipitado, revelando que la valoración debe finalizar.

Cloro residual. Es la cantidad remanente que se encuentra disponible para la inactivación de microorganismos patógenos en el agua. El principio consiste en que la ortotoluidina reacciona con el cloro libre para producir un complejo de color amarillo canario cuya intensidad es directamente proporcional a la concentración de cloro residual.

DBO₅. El método consiste en llenar con muestra, hasta rebosar, un frasco cerrado herméticamente e incubarlo a la temperatura de 20°C por 5 días. El oxígeno disuelto es medido inicialmente y después de la incubación. La demanda química de oxígeno se calcula de la diferencia entre el oxígeno disuelto final e inicial, atribuible a la oxidación de la materia orgánica efectuada por los microorganismos.

Nitratos. Los Nitratos se reducen a Nitritos en presencia del Cadmio. Los nitritos producidos de este modo reaccionan con el reactivo HI 3874-0 hasta producir un compuesto naranja. La cantidad de color desarrollado es proporcional a la concentración de nitrato presente en la muestra acuosa (Hanna, 2016a).

Nitrógeno amoniacal. Se emplea la técnica colorimétrica Nessler. El Amoníaco reacciona con el reactivo Nessler en solución básica hasta formar

un compuesto amarillo. La absorbancia de este producto coloreado es proporcional a la concentración de nitrógeno amoniacal presente en la muestra acuosa (Hanna, 2016b).

Sulfatos. El Sulfato se determina mediante método titrimétrico. El punto final de la reacción se indica mediante el cambio de color de la solución de violeta a azul (Hanna, 2016c).

Coliformes fecales. El principio requiere la inoculación de la muestra, diluida o sin diluir, en tubos con medio de cultivo lactosado. Los tubos se examinan después de 24 y 48 horas de incubación a 35 o 37°C. Los que muestran producción de gas se resiembran en un medio confirmativo. Nuevamente un periodo de 48 horas a 44°C será suficiente para la detección de este tipo de microorganismos fermentativos.

A.4 Constancias del congreso y estancia de investigación



Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo
Catedrático de Ingeniería Química

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
CONACYT

Estimados señores,

Tengo el gusto de comunicarles que en el marco de la fructífera colaboración que desde hace ya varios años venimos manteniendo el grupo del Profesor Carlos E. Barrera (UAEM) y mi grupo, vamos a realizar un proyecto de investigación con el título "Tratamiento fotoelectroquímico de aguas residuales descargadas en la industrias de pesticidas". Mediante la presente, les informo que para el desarrollo de este proyecto está prevista la realización por parte del Maestro en Ciencias del Agua Humberto Rubí Juárez de una estancia de investigación en el Laboratorio de Ingeniería Electroquímica y Medioambiental de la Universidad de Castilla La Mancha bajo mi supervisión, en el período comprendido entre 1 de Febrero 2015 a 31 de Enero de 2016, para lo que les hemos solicitado su ayuda.

Sin otro particular, reciban un cordial saludo.



Fdo: Manuel A. Rodrigo Rodrigo.



"International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering"

March 4, 2016

Paper No:
4-Rubí-P

Paper Title:
Integrated Sequential Process Combining Electrocoagulation and Electrooxidation Processes for the Treatment of Car Wash Wastewaters

Authors:
Humberto Rubí-Juárez, Carlos Barrera-Díaz, Ivonne Linares-Hernández, Cheikh Fall

Dear **Colleagues,**

We are very pleased to inform you that, based on your submitted 2-page abstract, the above-described paper **has been accepted** for **POSTER PRESENTATION** at the International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE 2016), to be held in the City of Querétaro, Mexico on June 5-9, 2016.

We look forward to welcoming you and your co-author(s) to IMCCRE 2016 in Querétaro this June 2016.

Sincerely yours,

Jorge Ancheyta
Chairman of IMCCRE 2016



IMCCRE2016

Querétaro, México, June 5-9, 2016

The Organizing Committee of the

IMCCRE-2016

International-Mexican Congress on
Chemical Reaction Engineering

Certifies that

**HUMBERTO RUBÍ-JUÁREZ,
CARLOS BARRERA-DÍAZ,
IVONNE LINARES HERNÁNDEZ, CHEIKH FALL**

Contributed with the poster paper

**Integrated Sequential Process Combining Electrocoagulation and
Electrooxidation Processes for the Treatment of Car Wash Wastewaters**

DR. JORGE ANCHEYTA
CHAIRMAN

