



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

SISTEMA ELECTROCOAGULACIÓN- SORCIÓN EN
CONTINUO PARA REMOCIÓN DE COLORANTES,
VERDE MALAQUITA Y REMAZOL AMARILLO EN
SOLUCIÓN ACUOSA

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA

I.Q. JOSUÉ ALONSO CASTAÑEDA DIAZ.

DIRIGIDA POR:

DRA. THELMA BEATRIZ PAVÓN SILVA

DR. ARTURO COLÍN CRUZ

DRA. EDITH ERIELIA GUTIERREZ SEGURA



RESUMEN

Se consideran aguas residuales al agua que ha sido utilizada en las actividades diarias de una ciudad (domésticas, comerciales, industriales y de servicios). Las aguas residuales provenientes de las industrias textiles presentan una gran contaminación por colorantes, deteriorando así la calidad del agua y causando un efecto nocivo al medio ambiente.

En el presente proyecto se acoplaron 2 operaciones unitarias (proceso electrocoagulación y sorción) en continuo para el tratamiento de soluciones acuosas con colorantes; remazol amarillo y verde malaquita. La finalidad del proyecto es determinar la eficiencia de remoción de dichos colorantes con ambas operaciones.

Se prepararon soluciones acuosas con los colorantes a una concentración de 100 mg/L para ser tratadas con los 2 métodos y estudiar la eficiencia de remoción de colorante del agua.

La energía requerida para la electrocoagulación fue obtenida mediante un panel solar y se realizaron pruebas preliminares en el proceso de electrocoagulación para evaluar la intensidad de corriente a 1, 1.5 y 2 Amperes (A), resultando 1 A la más óptima, esta intensidad de corriente fue inducida a dos electrodos de hierro situados dentro de una celda electroquímica donde se efectuó el proceso. Para la electrocoagulación después de un tiempo de 60 min se obtuvieron eficiencias de remoción de 90 % y 88.1 % para remazol amarillo y verde malaquita respectivamente.

Posterior al tratamiento por electrocoagulación el agua se alimentó a una columna de adsorción y se trabajó con 2 adsorbentes: Carbón activado comercial y material carbonoso activado proveniente de la pirólisis de lodos residuales.

Para el sistema usando en la adsorción carbón activado comercial proveniente de la pirolisis (CAPP) se obtuvieron porcentajes de eficiencias de remoción de colorante de 97.40 y 98.4 para remazol amarillo y verde malaquita

respectivamente. En el caso del sistema usando en la adsorción carbón activado comercial (CAC) se obtuvieron porcentajes de remoción de 99.45 para remazol amarillo y 99.8 para verde malaquita.

ABSTRACT

Wastewater they considered liquids that were used in the daily activities of a city (residential, commercial, industrial and services). The wastewater from the textile industries has a high pollution of dyes, thus deteriorating water quality and causing an adverse effect to the environment.

In the present project will couple two unit operations (electrochemical and sorption process) continuously for the treatment of aqueous dye, malachite green and yellow remazol. The purpose of the project is to determine the removal efficiency of these dyes in both operations.

Aqueous solutions with the dyes at a concentration of 100 mg/L were prepared to be treated with the 2 processes and study the dye removal efficiency of water.

The energy required for electrocoagulation was obtained by a solar panel and preliminary tests were conducted in the electrocoagulation process to assess the current intensity at 1, 1.5 and 2 Amperes resulting 1Ampere optimal. This current flow was induced to the two iron electrodes located within an electrochemical cell where the process was performed .After a time of 60 min removals efficiencies of 90% and 88.1% for yellow remazol and malachite green respectively were achieved.

After treatment by electrocoagulation water was fed to an adsorption column and worked with two adsorbents: commercial activated carbon and activated carbonaceous material from the pyrolysis of sewage sludge.

For the system used activated carbonaceous material from the pyrolysis of sewage sludge removal percentages of 97.4 y 98.4 for yellow remazol and malachite green they were obtained respectively.

In adsorption percentages of removal efficiencies of 99.8 and 99.45 for yellow remazol and green malachite were obtained respectively.

In the case of the system using adsorption on commercial activated carbon removal percentages of 99.45 and 99.88 for yellow remazol and malachite green were obtained respectively.

RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1 Estructura molecular colorante verde malaquita.....	4
Figura 2 Estructura molecular colorante remazol amarillo.....	4
Figura 3.Celda electroquímica.....	14
Figura 4 Sistema fotovoltaico.....	16
Figura 5 Adsorbatos adheridos al adsorbente.....	17
Figura 6 Tamaño del poro del adsorbente.....	22
Figura 7 Proceso de pirolisis.....	20
Figura 8 Curva típica de ruptura para la sorción en carbón activado.....	28
Figura 9 Sistema electrocoagulación- Sorción.....	31

ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
RELACION DE FIGURAS	v
ÍNDICE	vi
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1 GENERALIDADES	
1.1 Contaminación del agua.....	4
1.2 Constituyentes del agua residual.....	4
1.3 Agua residual proveniente de la industria textil.....	5
1.4 Colorantes.....	6
1.5 Colorantes textiles.....	6
1.6 Operaciones unitarias para el tratamiento del agua residual proveniente de la industria textil.....	8
1.6.1 Tratamientos Físicos.....	8
.....1.6.2.Tratamientos Químicos.....	9
.....1.6.3 Tratamientos Biológicos.....	10
CAPITULO 2 TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO	
2.1 Electrocoagulación	11
2.1.1 Mecanismo de electrocoagulación	12
2.1.2 Factores que influyen en la electrocoagulación	15
2.1.3 Ventajas de la electrocoagulación	16
2.2 Celdas electroquímicas	16
2.3 Energía Solar para el proceso de electrocoagulación	17
2.3.1 Mecánica de funcionamiento del sistema fotovoltaico	18
2.4 Comparativo energía eléctrica y energía solar	19
CAPITULO 3 TRATAMIENTO POR SORCIÓN	
3.1 Sorción	20
3.1.1 Adsorción Física	20
3.1.2 Adsorción Química	21
3.2 Mecanismo de adsorción	21
3.3 Obtención del adsorbente	22
3.3.1 Soportes orgánicos	22
.....3.3.2 Pirólisis de lodos residuales	23
3.4 Sorción en columna	24
3.5 Modelos de sorción	26
...3.5.1 Modelo de Bohart Adams	26

4.JUSTIFICACIÓN	29
5. HIPOTESIS	31
6. OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS ESPECIFICOS	31
7. METODOLOGIA	32
8. MATERIALES Y REACTIVOS	37
9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
10.DISCUSIÓN GENERAL	68
11.CONCLUSIONES	69
12. FINANCIAMIENTO	70
13. REFERENCIAS	71

INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha existido una grave contaminación del agua debido a las industrias que utilizan colorantes en alimentos, textiles, medicamentos entre otras. Estas industrias vierten sus aguas residuales indiscriminadamente a los cuerpos de agua, siendo responsables de muchos de los efectos nocivos para el medio ambiente, la flora y la fauna acuática. Entre los efectos más importantes provocados por esta causa están la disminución del oxígeno disuelto, la eutrofización, la formación de compuestos recalcitrantes y tóxicos para las células, la obstaculización del paso de la luz a los cuerpos de agua y su deterioro estético (Arango, 2009).

La industria textil tiene en ello una aportación relevante. Las industrias textiles generan grandes volúmenes de aguas residuales contaminadas con colorantes que son liberados durante el proceso de teñido y acabado (Brillas *et al.*, 2015).

Los colorantes son compuestos orgánicos que sirven para dar color a diversos materiales, entre otros: fibras animales, vegetales o sintéticas y productos similares (lana, seda, algodón, lino, rayón, nylon, papel) (Aoudj, 2010).

Estos compuestos generalmente tienen alto peso molecular, estructuras complejas, alta solubilidad en el agua, son recalcitrantes y demuestran una cinética de degradación lenta por procesos biológicos o químicos convencionales, produciendo un gran impacto ambiental negativo, al ser desechados en las plantas municipales o frecuentemente vertidos en ríos sin un tratamiento (Gupta, 2013).

Aunque existen empresas que cuentan con plantas de tratamiento de aguas residuales, es evidente que el proceso solo intenta nulificar los efectos agresivos de ciertos químicos empleados en el proceso, sin embargo la descarga final continua con una alta concentración de colorantes que pueden llegar a ser vertidos principalmente en campos de siembra, drenajes públicos y barrancas. Lo anterior hace evidente la urgencia de contar con un tratamiento que sea efectivo y económicamente factible para este tipo de industrias (Yuksel, 2012).

Distintos tratamientos y combinaciones de éstos se han propuesto en la literatura para el tratamiento de aguas residuales textiles, entre los más usados se encuentran, coagulación química, tratamiento biológico, fenton, oxidación electroquímica, ozonización, adsorción con carbón activado, ultrafiltración y electrocoagulación (Mohamed, 2012).

Algunas de esas nuevas tecnologías son prometedoras en cuanto a su costo y presentación. La electrocoagulación es un proceso complejo, con una multitud de mecanismos operando sinérgicamente, para remover contaminantes del agua. Esta tecnología libera el coagulante *in situ*, proveniente de la corrosión del ánodo (aluminio o hierro) debida al potencial aplicado, mientras que en el cátodo se genera hidrógeno e hidroxilo (Brillas *et al.*, 2015).

Algunos factores que intervienen la electrocoagulación con energía obtenida por un panel fotovoltaico, son la densidad de corriente eléctrica, intensidad, irradiación solar. Además se deben considerar factores como pH, la conductividad, flujo de entrada y salida, temperatura, .entre otros (Daneshvar *et al.*, 2007).

La electrocoagulación presenta ventajas como alta eficiencia para remover partículas, es un método simple, no requiere ninguna adición de productos químicos, y posibilidad de automatización (Holt *et al.*, 2012).

En este trabajo se presenta el tratamiento de soluciones acuosas con un colorante textil por electrocoagulación con electrodos de Fe pretendiendo conseguir una eficiencia de remoción de color de aproximadamente 92 % y 69 % respectivamente con lo reportado en la literatura (Daneshvar *et al.*, 2007).

El proceso de sorción trabajará sinérgicamente con el proceso de electrocoagulación, y se buscará un pulimiento del agua tratada.

La solución acuosa pasará a través de una columna empacada de carbón activado proveniente de la pirolisis de lodos residuales que servirá como adsorbente. Esperando que en el carbón se lleve a cabo una segunda remoción y alcanzar niveles más altos de remoción de colorantes (Gutiérrez *et al.*, 2012).

Aunque en el presente proyecto se utilizan técnicas y métodos ya establecidos, este destaca debido a que no existen estudios anteriores que reporten la remoción de colorantes aplicando en el proceso de electrocoagulación energías renovables, y carbón activado proveniente de la pirólisis de lodos residuales como adsorbente en el proceso de adsorción de forma continua.

Este sistema ofrecerá una alternativa en el tratamiento de aguas residuales industriales buscando un ahorro en su operación.

CAPITULO 1 GENERALIDADES

1.1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El hombre debe disponer de agua natural y limpia para proteger su salud. El agua se considera contaminada cuando su composición o estado no reúne las condiciones requeridas para los usos a los que se hubiera destinado en su estado natural. El crecimiento de la población y la industrialización incrementa los problemas de contaminación, el suministro de agua potable y el tratamiento de las aguas residuales (Oller, 2012).

1.2 CONSTITUYENTES DEL AGUA RESIDUAL

Los contaminantes pueden encontrarse en forma disuelta o en suspensión y por su naturaleza química suelen ser orgánicos e inorgánicos. Se pueden referir a ellos definiéndolos específicamente pero a menudo se tratan dentro de una definición amplia en la cual encontramos:

- Materia orgánica soluble medida como Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO) o Carbón orgánico Total (COT)
- Aceites, grasas y material flotante
- Sólidos en suspensión y materia coloidal
- Color, turbidez, olor
- Acidez o alcalinidad
- Metales pesados
- Contaminantes orgánicos especiales, etc (Noyola, 2009).

1.3 AGUA RESIDUAL PROVENIENTE DE LA INDUSTRIA TEXTIL

La industria textil consume grandes volúmenes de agua y productos necesarios en diferentes procesos. Los agentes químicos usados son de diversas clases y abarcan compuestos inorgánicos y orgánicos. Una gran variedad de colorantes sintéticos tales como ácidos, básicos dispersos, azo, diazo, bases de antraquinona y colorantes complejo metal, son usados para el teñido textil. (Govindan *et al.*, 2014).

Aproximadamente se conocen 10, 000 colorantes y pigmentos diferentes, que son empleados en la industria. Se calcula que la producción mundial asciende a más de 7×10^5 toneladas anuales. (Blanco *et al.*, 2014). Algunos efluentes coloreados están asociados con el proceso de teñido y lavado de telas, considerando del 10 al 15% de colorante desechado (Rodríguez, 1999).

Dentro de los principales estados en la República Mexicana donde se realiza la actividad textil se encuentran Puebla, Tlaxcala, Oaxaca, Guerrero, Hidalgo entre otros.

En el estado de Puebla ya se han reportado grandes problemas de contaminación ambiental por empresas textiles. La contaminación del agua que generan las lavanderías de mezclilla, es evidente en canales o drenes como el de Valsequillo, que en algunas ocasiones se emplean para riego de campos agrícolas (Castillo, 2010).

En la industria textil, los residuos de colorantes son los más difíciles de tratar. Esto es debido a que la gran mayoría son de origen sintético y poseen estructuras moleculares aromáticas complejas, lo cual los hace más difíciles de ser biodegradados. Algunos colorantes y precursores o subproductos son cancerígenos, por lo que el tratamiento de los efluentes es importante para la conservación del ecosistema y la salud humana (Gupta *et al.*, 2013).

1.4 COLORANTES

Un colorante es un compuesto que al aplicarse a un sustrato (fibra textil, papel, cuero, material plástico o alimento), le confiere un color más o menos permanente. Un colorante se aplica en solución o dispersión y el sustrato debe tener cierta afinidad para adsorberlo. Los colorantes en general son solubles en el medio en que se aplican o en el producto final (Brillas, 2015).

El color depende de los grupos cromóforos, que son la parte visible de la molécula coloreada, responsable de la absorción de luz en un determinado rango de longitud de onda. La afinidad de las fibras es dada por el grupo autocrómico, conformado por un grupo de átomos ligados al cromóforo que modifica la afinidad de este para absorber la luz. (Ademola, 2012)

Los colorantes según su origen se pueden clasificar en naturales o artificiales, los primeros son los obtenidos de fuentes animales o vegetales. Los colorantes naturales se consideran en general como inocuos y consecuentemente las limitaciones específicas en su utilización son menores que las que afectan a los colorantes artificiales; tienen como desventaja notoria la complejidad con la que se encuentran en la naturaleza. (Moeller *et al.*, 2003)

1.5 COLORANTES TEXTILES.

Se define como **COLORANTE** a una sustancia que se fija establemente al material que es aplicado por medio de una unión química o por absorción física, comúnmente a través de un medio acuoso. En esto se diferencia de un **PIGMENTO**, que por el contrario, es una sustancia coloreada, privada de afinidad por el sustrato y por lo común insoluble.

Los colorantes aniónicos y no iónicos son en su mayoría de tipo azo, nitro y antraquinonas. Los colorantes de tipo azo son compuestos orgánicos sintéticos

que se caracterizan principalmente por poseer en su grupo cromóforo el (-N=N-), el cual está unido a un sistema aromático o heterocíclico, la reducción de sus enlaces son responsables de la formación de aminas aromáticas tóxicas en el efluente (Gupta, 2013).

Se reporta que aproximadamente la mitad de todos los colorantes y pigmentos empleados en la industria textil, son del tipo “azo”, los cuales constituyen la clase química más importante de colorantes sintéticos (Wong, 2009).

En este proyecto se trabajará con dos colorantes sintéticos y altamente empleados en la industria textil, el verde malaquita (Figura 1) y remazol amarillo (figura 2).

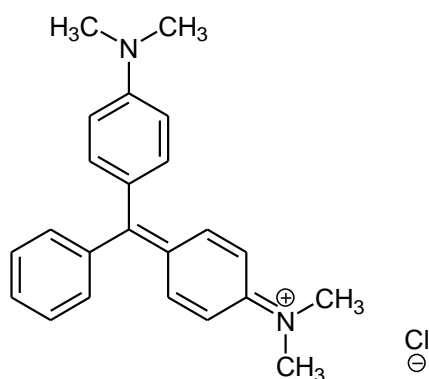


Figura 1 Estructura molecular colorante verde malaquita (Basker *et al.*, 2014).

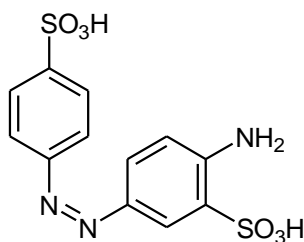


Figura 2 Estructura molecular colorante remazol amarillo (Ozbay *et al.*, 2015)

Este tipo de colorantes se obtienen por síntesis química, no existiendo ninguno de ellos en la naturaleza. Actualmente el número de colorantes autorizados de este grupo es pequeño ya que se prohibieron por su efecto potencialmente perjudicial a la salud (Torres, 2008).

Se ha demostrado que ciertos colorantes azo pueden ser carcinogénicos y mutagénicos, además de que sus productos de degradación pueden resultar más tóxicos (Zodi, 2013).

1.6 OPERACIONES UNITARIAS PARA EL TRATAMIENTO DEL AGUA RESIDUAL PROVENIENTE DE LA INDUSTRIAL TEXTIL.

En atención al deterioro ambiental, actualmente hay un gran interés en el problema del tratamiento de agua de efluentes generados en la industria textil. Los métodos comúnmente empleados para el tratamiento de efluentes que contienen colorantes, son procesos físicos y químicos y biológicos (Castillo, 2010), un cuadro resumen puede observarse en el anexo 3.

1.6.1 TRATAMIENTOS FÍSICOS

- **Proceso de adsorción.** El método de adsorción es ampliamente usado debido a que puede ser práctico y eficiente. El adsorbente más comúnmente empleado para remover color, es el carbón activado. Sin embargo, este compuesto puede ser costoso. La eficiencia de este método depende del tipo de carbón que se emplea y de las características del efluente a tratar. (Gutiérrez, 2012).
- **Filtración por membrana.** El método tiene la habilidad para clarificar, concentrar y principalmente, para separar continuamente el colorante del efluente. Presenta la resistencia a la temperatura, a un medio químico adverso y al ataque microbiano. Aunado a esto, la saturación de membranas y el cambio de las mismas, es de alto costo. Este método de filtración es

conveniente para el reciclado de agua que contenga baja concentración de colorantes (Xu, 2009).

1.5.2 TRATAMIENTOS QUÍMICOS

- **Electrocoagulación.** Utiliza una fuente de alimentación de corriente continua a los electrodos metálicos sumergidos en el agua contaminada, causando la disolución de estos generando iones, que a un apropiado pH generan una amplia gama de especies coaguladas e hidróxidos metálicos, que desestabilizan y adsorben los contaminantes formando flóculos sedimentables (Barun, 2013)
- **Coagulación-Floculación** Consiste en la adición de sulfato ferroso y cloruro férrico, mostrando una gran eficiencia en la remoción de colorantes directos presentes en efluentes acuosos (Rodríguez *et al.*, 2013).
- **Oxidación Avanzada.** Este método es el más comúnmente usado para la decoloración por medios químicos, debido a su fácil aplicación. El agente oxidante más comúnmente empleado es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Este agente para ser activado necesita algunos métodos, como luz ultravioleta. Muchos métodos de decoloración química varían dependiendo de la manera en la cual es activado el H_2O_2 . La oxidación química da como resultado la ruptura de anillos aromáticos de las moléculas del colorante (Raghavacharya, 2010).
- **Oxidación por ozono.** Es capaz de degradar hidrocarburos clorados, fenoles, pesticidas e hidrocarburos aromáticos. El proceso químico puede degradar rápidamente compuestos recalcitrantes, principalmente colorantes, esto puede ocurrir por 2 mecanismos: un ataque directo por moléculas de ozono en el centro nucleófilo, con dobles o triples enlaces tales como carbono-carbono, y nitrógeno-nitrógeno, y/o un mecanismo indirecto (vía especies radicales) con el ataque de los compuestos de

efluentes a través de la substracción de hidrógeno, transferencia de un electrón o adición de un radical. Una de las principales ventajas de éste método es que el ozono puede aplicarse en estado gaseoso y no incrementa el volumen del efluente y de lodos residuales (Xu, 2009).

1.5.3 TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

- **Biotratamiento de origen fúngico.** La decoloración de efluentes mediada por hongos pueden ser clasificada en dos tipos de acuerdo a su estado de vida; células vivas que biodegradan y absorben colorantes y las células muertas (biomasa fangal) que absorben colorantes. La decoloración de varios tipos de colorantes por varios tipos de hongos, has ido reportada. La adsorción de los colorantes en la superficie de la célula microbiana es el mecanismo primario de decoloración (Can, 2003).
- **Biodegradación por microorganismos.** Existe una amplia variedad de microorganismos que pueden degradar colorantes. Un gran número de bacterias reducen los enlaces azo de los colorantes textiles, este proceso es el paso inicial en la degradación bacteriana de colorantes de tipo azo.(Díaz *et al.*, 2013)

La decoloración de colorantes azo puede llevarse a cabo de manera aerobia o anaeróbica, dependiendo del tipo de bacteria que lo lleve a cabo. La azoreducción puede ser estimulada por la adición de inductores como el CaCl_2 , o co-sustratos como la glucosa (Cortazar *et al.*, 2012).

Métodos enzimáticos. Las células vivas se consideran como un reactor de decoloración en miniatura. Esta decoloración puede ser resultado de la retención física del colorante en la biomasa o de la transformación bioquímica del colorante a través del metabolismo (Cortazar *et al.*, 2012).

CAPITULO 2 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO

El uso de electricidad para tratar aguas fue propuesto por primera vez en el Reino Unido en 1889. Sin embargo, actualmente las técnicas electroquímicas no solo son comparables con otras tecnologías en términos de costos sino que también resultan ser más eficientes y más compactas. Para algunas situaciones, las tecnologías electroquímicas resultan ser un paso indispensable en el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes refractarios (Chen, 2010).

2.1 ELECTROCOAGULACIÓN

En años recientes, las investigaciones se han centrado en el tratamiento de las aguas residuales utilizando electrocoagulación (EC). La electrocoagulación se ha utilizado con éxito para el tratamiento de las aguas residuales como las aguas residuales de galvanoplastia, aguas residuales de lavanderías, aguas residuales con partículas de látex, aguas residuales de restaurantes, aguas residuales de rastros obteniendo un alto grado en la calidad del agua (Kobya *et al.*, 2013). El proceso de electrocoagulación también ha sido ampliamente utilizado en la eliminación de arsénico, fosfato, sulfuro, sulfato, sulfito, boro, fluoruro, nitrato, cromato, etc. (Barun, 2013).

La electrocoagulación tiene la capacidad de remover un amplio rango de contaminantes incluyendo sólidos suspendidos, metales pesados, colorantes, materia orgánica, grasas y aceites, iones y radionúclidos.

Es un proceso efectivo para desestabilizar partículas dispersas en agua o agua residual, ha sido exitosamente utilizada para tratar agua potable, aguas residuales urbanas y una gran variedad de aguas residuales industriales (Aoudja, 2010).

El tratamiento de las aguas residuales que contienen colorantes textiles ha sido estudiado por el método de electrocoagulación. Los resultados de estos estudios

demuestran que la DQO, color, turbidez y los sólidos disueltos en el que se varían las condiciones de funcionamiento se eliminan considerablemente.

Además, es evidente que un proceso técnicamente eficiente debe también ser económicamente factible con respecto a su capital inicial y costos operativos y de aplicación práctica para los problemas del medio ambiente. El aspecto económico del proceso de electrocoagulación (EC) no ha sido investigado en toda su extensión. El consumo de energía eléctrica implicada en este proceso es un importante parámetro económico (Kobyta *et al.*, 2007).

2.1.1 MECANISMO DE ELECTROCOAGULACIÓN

La electrocoagulación implica la generación de coagulantes in situ disolviendo eléctricamente electrodos metálicos en iones. Los electrodos varían dependiendo el estudio, investigación o uso que se les quiera dar. La generación de iones de metal tiene lugar en el ánodo y se libera el gas de hidrógeno y iones OH^- desde el cátodo. El gas de hidrógeno también ayudará a la flotación de las partículas floculadas fuera del agua. Cuando se aplica un potencial desde una fuente de alimentación externa, el material del ánodo se somete a una oxidación, mientras que el cátodo se sometió a reducción o deposición reductora de metales elementales (Holt *et al.*, 2012).

Si se utilizan electrodos de hierro, se generarán iones $\text{Fe}^{3+}_{(\text{ac})}$ o $\text{Fe}^{2+}_{(\text{ac})}$ que serán inmediatamente sometidos a más reacciones espontáneas para producir hidróxidos correspondientes y / o polihidróxidos.

Los iones férricos generados por la oxidación electroquímica del electrodo de hierro puede formar iones monoméricos, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y complejos de hidroxilo, como $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ y $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$.

La formación de estos complejos depende en gran medida de pH de la disolución. Las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes influyen e interactúan en el sistema de remoción de contaminantes, por ejemplo los iones son probablemente

electro-precipitados mientras que los sólidos suspendidos son adsorbidos por el coagulante (Daneshvar *et al.*, 2007).

Los hidróxidos / polihidroxidos / compuestos metálicos polihidroxi tienen una fuerte afinidad con dispersiones / disoluciones.

En general, durante un tratamiento por electrocoagulación pueden observarse tres procesos básicos que son:

- a) Reacciones electroquímicas en la superficie del electrodo.
- b) Formación de coagulantes en la fase acuosa.
- c) Los coagulantes adsorben a los contaminantes solubles o coloidales y se remueven por sedimentación o por flotación. (Can *et al.*, 2005).

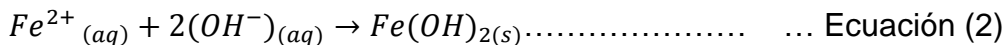
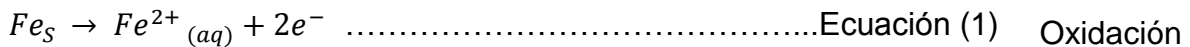
Los gases que se desprenden en los electrodos pueden incidir y causar flotación de los materiales coagulados (Koby, 2009).

La electrocoagulación usando electrodos de hierro se lleva a cabo de acuerdo con dos mecanismos para la producción de $Fe(OH)_m$, donde $m = 2$ o 3 (Daneshvar *et al.*, 2007).

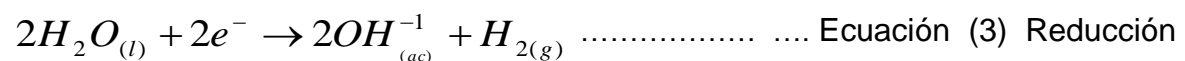
Las reacciones electroquímicas llevadas a cabo en la celda electrolítica son las siguientes:

Mecanismo 1:

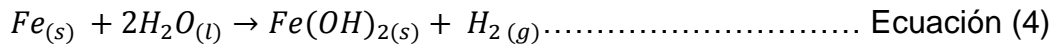
Ánodo:



Cátodo:

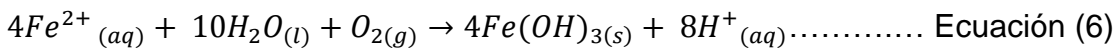


Reacción global:

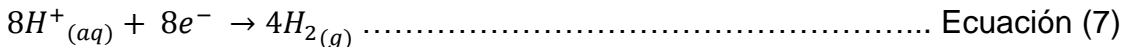


Mecanismo 2:

Ánodo:



Cátodo:



Reacción global



Para llevar a cabo este proceso, se utiliza una celda electroquímica donde se usan generalmente electrodos de aluminio (Al) o hierro (Fe), y cuando es aplicada corriente directa, los ánodos de sacrificio producen Al^{3+} o Fe^{3+} , estos iones generados electroquímicamente son coagulantes y pueden hidrolizarse cerca del ánodo para producir intermediarios activados que desestabilizan las partículas dispersas presentes en el agua, dichas partículas se unen para formar flóculos, Al mismo tiempo las pequeñas burbujas de hidrógeno generadas en el cátodo hacen flotar a los flóculos formados (electroflotación), facilitando la separación de partículas del agua. (Şengil *et al.*, 2009).

2.1.2 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ELECTROCOAGULACIÓN

Son diversas las variables que influyen en este proceso en mejora o afectación del mismo, entre las cuales se pueden mencionar:

a) Efecto de la densidad de corriente en la remoción de color

Para investigar el efecto de la densidad de corriente en la remoción de color durante el proceso de electrocoagulación, se llevan a cabo diversas pruebas utilizando distintas densidades de corriente. Se espera que a una mayor densidad de corriente generará significativamente un aumento en la cantidad de flóculos, que a su vez atrapan las moléculas de colorante y mejorar la eficiencia de eliminación del color (Daneshvar *et al.*, 2007).

Un aspecto importante a considerar en este parámetro es la pasivación de los electrodos, debido a la oxidación del ánodo se forma una película de óxido que limita la corriente eléctrica suministrada al proceso. Para evitar este efecto los electrodos se colocan en soluciones acidas.

b) Presencia de cloruro de sodio

El cloruro de sodio (NaCl) es ampliamente utilizado para incrementar la conductividad del agua. Los iones cloruro contribuyen a la reducción de los efectos adversos de otros aniones como HCO_3^- , SO_4^{2-} . Por ello se recomienda que las cantidades de aniones Cl^- presentes en las muestras a tratar sean del 20% para asegurar una operación adecuada del sistema de electrocoagulación.

Por otra parte la conductividad es un parámetro que afecta la eficiencia de la corriente eléctrica en el reactor electrolítico, para regular este parámetro se adiciona NaCl. Al incrementarse la conductividad disminuye el consumo de energía, pero esta no influye considerablemente en la remoción del color (Daneshvar *et al.*, 2007).

c) Efecto del pH

La acción del pH en el agua se manifiesta en la eficiencia de corriente así como la solubilidad de hidróxidos metálicos. En este sentido es importante recalcar que el pH óptimo para un tratamiento de electrocoagulación, debe ser determinado en base a las características de la naturaleza de los contaminantes del agua a tratar. El pH del efluente posterior a la electrocoagulación se incrementa por la acción de influentes ácidos pero disminuye por influentes alcalinos, esta es una de las ventajas una de este proceso (Daneshvar et al., 2007).

2.1.3 VENTAJAS DEL TRATAMIENTO DE ELECTROCOAGULACIÓN (EC):

- 1) Requiere un equipo simple y de fácil funcionamiento y por lo tanto un mantenimiento sencillo.
- 2) Los lodos formados son más estables y fáciles de desecar, porque se compone principalmente de óxidos/ hidróxidos metálicos.
- 3) Los flóculos formados son similares al floculo químico, salvo que el de la Electrocoagulación tiende a ser mucho más grande, es más estable, y por lo tanto, puede ser separado rápidamente por filtración.
- 4) Pueden eliminarse partículas coloidales más pequeñas, porque el campo eléctrico aplicado las fija en un movimiento más rápido.
- 5) La técnica de la EC se puede utilizar convenientemente en áreas rurales donde no está disponible la electricidad, puesto que un panel solar puede ser suficiente para realizar el proceso.

2.2 CELDAS ELECTROQUÍMICAS

En su forma más simple un reactor de electrocoagulación puede construirse por medio de una celda electroquímica con un ánodo y cátodo en los que debe existir una producción adecuada de disolución del metal, y para ello se requiere del uso de electrodos con un área superficial grande, ya sea en paralelo o conectados en

serie. Al ánodo se le denomina electrodo de sacrificio, el cual puede ser de aluminio o de hierro.

Se puede observar a partir de la literatura que la electrocoagulación se ha estudiado más frecuentemente utilizando celdas en lote (batch) En continuo opera bajo condiciones de estado estacionario, especialmente una concentración de contaminantes fijo y caudal de efluentes. Se prefiere el modo continuo de operación debido a su mejor control que el modo por lotes de operación (Ardhan, 2015).

Para el proyecto se diseñó y construyó una celda de electroquímica Figura 3. Se calculó el área superficial de las placas de los electrodos de hierro para el determinar la densidad de corriente. El reactor se dividió en tres compartimentos, en el primero con volumen de 2.5L se llevó acabo la electrocoagulación y en .el segundo y tercero con volumen dela 3.5L se efectuó la sedimentación de los lodos.

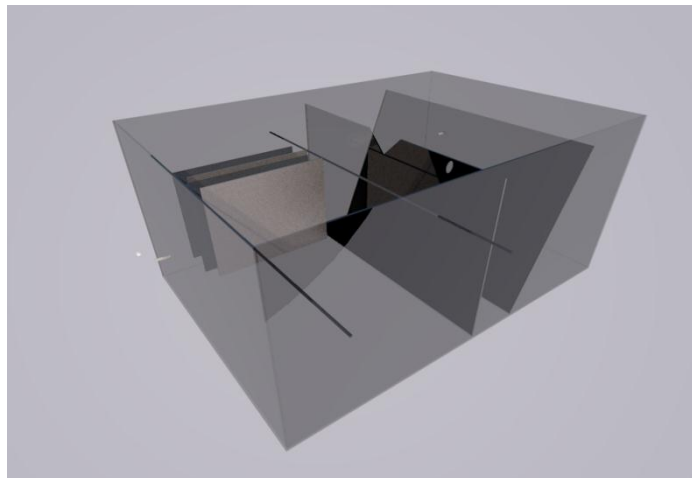


Figura 3 Celda electroquímica. (Elaboración Propia)

2.3 ENERGÍA SOLAR PARA EL PROCESO DE ELECTROCOAGULACION.

Ante la problemática del agotamiento de los combustibles fósiles en el mundo se han iniciado desarrollos, proyectos, políticas e investigaciones de nuevas fuentes alternativas de energía. Entre las diferentes fuentes de energía que se han

investigado son: la solar, de biomasa, eólica, hidráulica, mareomotriz, y geotérmica.

Respecto a la eficacia de los sistemas fotovoltaicos va en aumento y conforme avanza el desarrollo, los costos tenderán a la baja, lo que permitirá la producción y el uso a gran escala.

La energía para realizar la electrocoagulación puede bien obtenerse por la energía convencional doméstica e industrial, la energía eólica, la geotérmica o bien por la energía solar a través de sistemas fotovoltaicos. Un sistema fotovoltaico es el conjunto de dispositivos cuya función es transformar la energía solar directamente en energía eléctrica (Valero *et al.*, 2007).

2.3.1 MECÁNICA DE FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA FOTOVOLTAICO

Un sistema fotovoltaico tiene los siguientes elementos: arreglos de módulos de celdas solares, estructura del arreglo, reguladores de voltaje, un controlador de carga de batería, un inversor de corriente CD/CA o un rectificador CA/DC y baterías de almacenamiento.

El fenómeno fotovoltaico consiste en que la luz solar incide sobre la superficie de las celdas solares y es transformada en energía eléctrica de corriente directa. Esta energía es recogida y conducida hasta un controlador de carga. El controlador tiene la función de enviar toda o parte de esta energía hasta el banco de baterías

La energía almacenada es utilizada para abastecer las cargas durante la noche o en días de baja insolación. Si las cargas a alimentar son de corriente directa, esto puede hacerse directamente desde el arreglo fotovoltaico o desde la batería. Si, en cambio, las cargas son de corriente alterna, la energía es enviada a un inversor de corriente. La corriente directa se convierte a corriente alterna. La Figura 4 muestra un sistema fotovoltaico (Valero *et al.*, 2007).

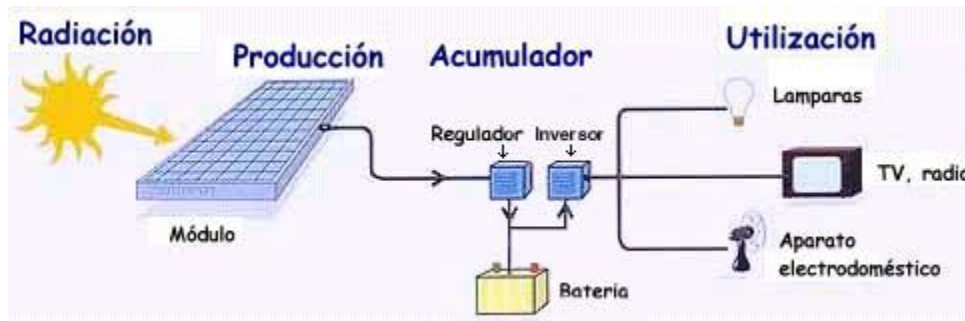


Figura 4. Sistema Fotovoltaico. (www.iie.org.mx)

2.4 COMPARATIVO ENERGIA ELECTRICA Y ENERGÍA SOLAR

La República Mexicana es considerada uno de los países con mayor futuro en el ámbito de la energía solar fotovoltaica, según la Asociación Europea de energía solar FV, debido a su alta irradiación solar (5.2 kW/m^2). México recibe altos niveles de irradiación solar en la gran mayoría de su territorio.

La CFE maneja diferentes tipos de tarifas para uso doméstico, industrial, general y más, estas tarifas van cambiando de precio cada mes. Las tarifas de uso doméstico se dividen el consumo de kwh en "*básico e intermedio*,

El costo por Kwh es de 0.739\$, cabe mencionar que México es uno de los países con mayor precio en energía eléctrica, por lo que es necesario que se utilicen nuevas fuentes de energía naturales renovables.

La inversión en un solo panel solar en México tiene un retorno de inversión cada vez más rápido. En el estado de Baja California la población que invierte en la instalación de un panel solar están recuperando el total de su inversión en un lapso de aproximadamente 4 años.

Los sistemas de energía fotovoltaica puede evitar problemas económicos por pago de corriente eléctrica al no depender ya de CFE o reducir su consumo.

CAPITULO 3 TRATAMIENTO POR SORCIÓN

3.1 SORCIÓN

La sorción o adsorción es el proceso mediante el cual, las moléculas denominadas adsorbatos presentes en solución se adhieren a la superficie de un sólido denominado adsorbente, esto es por fuerzas químicas, físicas o una combinación de ambas. Este proceso y sus elementos se pueden observar en la Figura 5.

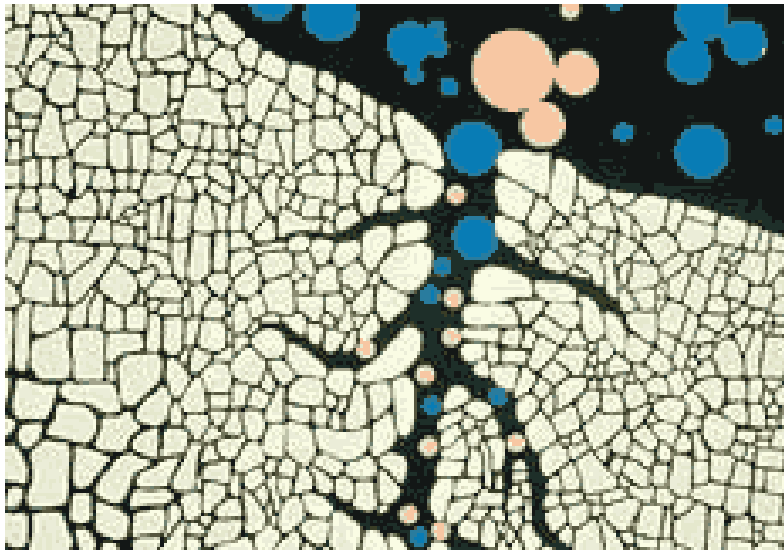


Figura 5 Adsorbatos adheridos al adsorbente.(www.dicafil.com.ar)

La adsorción ocurre cuando los iones de la sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Los tipos de adsorción son los siguientes:

3.1.1 Adsorción física: También conocida como **fisisorción**. Se debe a las fuerzas de Van der Waals y la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, y por ello está libre de trasladarse en la interfase. La *fisisorción* se representa por isothermas de sorción que tienden a presentar pendiente creciente, a medida que se aumenta la presión o la concentración de equilibrio (Dávila *et al*, 2007).

3.1.2 Adsorción química: También conocida como **quimisorción**. Ocurre cuando el adsorbato forma enlaces fuertes en los centros activos del adsorbente, el calor de adsorción tiene intervalos de valores análogos a los de una reacción química, desde 100 hasta 400 o 500 KJ. (Gutiérrez, 2014)

Tamaño de poro: esta propiedad se relaciona íntimamente con la fracción de partículas del adsorbato que ocupan los espacios libres o porosos en el adsorbente, figura 6.

El tamaño de poro del adsorbente se clasifica en microporos, mesoporos y macroporos. (Yong, et al., 2012)

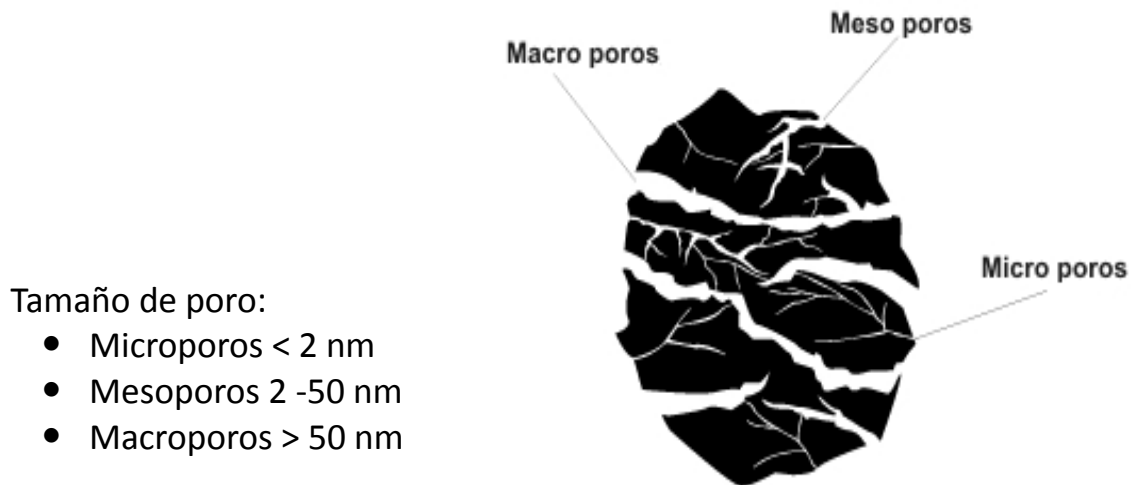


Figura 6 Tamaño de poro del adsorbente (www.carbotecnia.info)

3.1 MECANISMO DE ADSORCIÓN

El mecanismo de sorción tiene varias etapas de transporte y de reacción, donde se conocen 4 de ellas (metcalf, 2003):

1. Transporte de adsorbato en el seno de la disolución, típicamente por advección y dispersión en el adsorbente.

2. Transporte en la película de difusión, por difusión del adsorbato a través de la película que envuelve al adsorbente.
3. Transporte en el poro, es una combinación de difusión molecular a través del poro y/o difusión a lo largo de la superficie del adsorbente.
4. Sorción, involucra la afinidad del adsorbato por el adsorbente en algunos sitios de su superficie.

La primera, es rápida y se considera como la difusión en capa fija, la segunda es la difusión en la intrapartícula, la tercera y cuarta son limitantes dentro del poro de la partícula. (Ramalho, 2010).

La capacidad de sorción está en función de la superficie específica del adsorbente, ya que cuanto mayor sea esta superficie se dispone de mayor número de fuerzas residuales no equilibradas para la remoción de contaminantes del agua. (Ramalho, 2010).

3.2 OBTENCIÓN DEL ADSORBENTE

La adsorción de los colorantes sintéticos sobre soportes sólidos de bajo costo y eficaces se consideró como un método sencillo y económico para su remoción en el tratamiento de aguas residuales.

3.2.1 Soportes orgánicos

Generalmente se originan a partir de fuentes renovables y son residuos o subproductos de procesos industriales sin ningún valor comercial. La capacidad de adsorción de tales soportes se ha determinado para los colorantes sintéticos y se ha evaluado su potencial de su aplicación práctica. (Fernández, 2014)

La adsorción sobre carbón activado, es la técnica más popular, y se ha utilizado con gran éxito. El carbón activado, como un adsorbente ha sido ampliamente investigado para la adsorción de colorantes. Pero es caro, y la regeneración de carbón activado para su reutilización aumenta el costo. Por lo tanto, existe un creciente interés en la identificación de alternativas al carbón activado eficaces y más económicas, tales como residuos agroindustria, cáscara de arroz, paja de cebada cruda, cáscara de huevo, sílice-óxido de circonio óxido mixto, lodos de aguas residuales. Además, el uso de materiales de desecho como adsorbente minimizaría la cantidad total de residuos, que es un paso hacia un proceso más amigable con el planeta (Smitha, 2010).

En el presente proyecto se trabajará con proceso de adsorción aplicando como adsorbente carbón activado procedente de la pirólisis de lodos residuales de una empresa tratadora de agua residual industrial.

3.3.2 Pirolisis de lodos residuales.

La pirólisis es la descomposición térmica en un rango de 400 a 700°C de cualquier material orgánico en ausencia de oxígeno (Mohammad *et al.*, 2010). La pirólisis de biomasa se desarrolla bajo barrido continuo de gas de arrastre (generalmente N₂, He o Ar), o bajas presiones (<420 kPa), bajo condiciones específicas de velocidad de calentamiento, temperatura, presión y tamaño de partícula (Font, 2011)- En la Fig.7 se resume el proceso de pirólisis

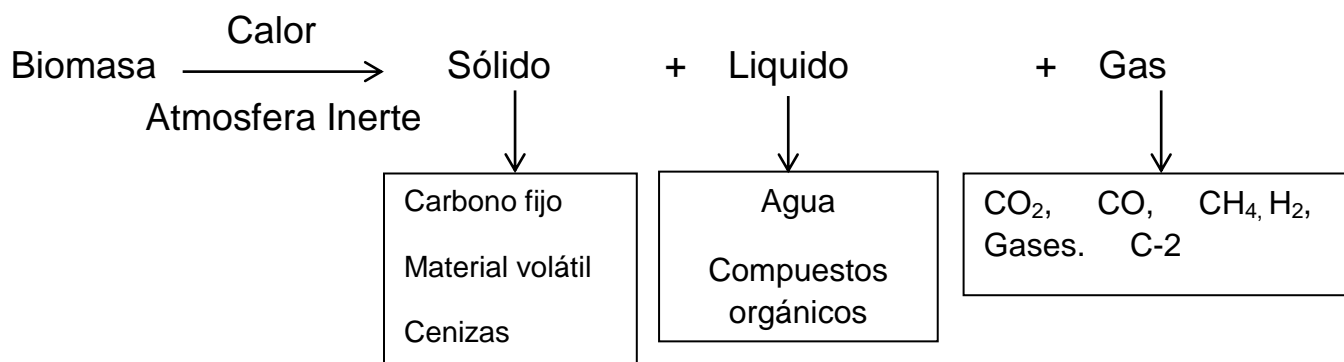


Figura 7 Proceso de pirólisis Elaboración propia

La ceniza proveniente del proceso de la pirólisis es un producto que se genera comúnmente en un intervalo de temperatura de 300 a 600 °C, en atmósfera inerte. Tiene una composición de carbono principalmente, además de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, junto con azufre, fósforo, sodio y potasio, además de otros elementos químicos que pueden estar presentes, según el origen de los lodos residuales (Colín, 2007).

. Al igual que el carbón activado comercial, la ceniza, posee propiedades de sorción.

El carbón activado tiene la capacidad de retener en su superficie sustancias químicas mediante diversos mecanismos electrostáticos, fuerzas iónicas e incluso enlaces químicos. Además, el carbón activado es poroso y puede desarrollar grandes áreas superficiales mediante el proceso de activación ocasionado por la pirólisis e incrementar así su capacidad de sorción, siendo esta propiedad ampliamente utilizada para el tratamiento de aguas residuales (Colín, 2007).

3.4 SORCIÓN EN COLUMNA

La finalidad de estos estudios es investigar los efectos hidrodinámicos en la sorción de los contaminantes y son ampliamente empleados en varias industrias químicas. El desarrollo de lechos empacados es descrito a través del concepto de las curvas de ruptura o carga.

La sorción en lechos empacados tiene un número de ventajas incluyendo el alto campo de operaciones y relativamente fácil escalamiento de los estudios en laboratorio y el procedimiento a gran escala. Frecuentemente puede ser llevada a cabo en un solo paso del proceso: un volumen grande de aguas residuales puede ser tratado en forma continua usando una cantidad definida de sorbente empacado en columna, que a su vez pueda regenerarse varias veces. Al final la carga de contaminantes puede ser concentrada en volúmenes pequeños para recuperarse, disponerse o contenerse en depósitos. (Gutiérrez, et. al. 2009)

La eliminación de contaminantes en las columnas de sorción se lleva a cabo mediante tres mecanismos: 1) sorción, 2) fijación de partículas grandes 3) deposición de materia coloidal. Los porcentajes de eliminación dependen fundamentalmente del tiempo de contacto entre el agua residual y el material sorbente. (Ramalho, 2010).

Una curva de ruptura típica es la que se muestra en la Figura 8 Se representa también como progresa el frente de adsorción en la columna de material sorbente; los contaminantes se separan gradualmente y el agua residual se va purificando progresivamente conforme desciende a través de la columna. Se forma una zona de transición en la cual, la concentración del contaminante varía desde un máximo, al final de la zona, hasta prácticamente cero en la parte inicial de la misma. Esta área es la zona de adsorción activa de la columna y se denomina zona de transferencia de masas.

El movimiento progresivo de esta zona puede verse mediante la representación de las llamadas curvas de carga. Las ordenadas de una curva de ruptura corresponden a la concentración del efluente, por ejemplo en mg/L y las abscisas corresponden al tiempo de tratamiento en la columna, en minutos, horas o días.

En la Figura 8, C_o y C_e representan la concentración de soluto en el influente y efluente de la columna respectivamente; CB es el punto de ruptura y representa la concentración de soluto en el efluente, a este punto; CL representa el límite de operación. Z es la coordenada longitudinal o altura de la columna y t es el tiempo de operación de la columna. (Gutiérrez et al., 2009)

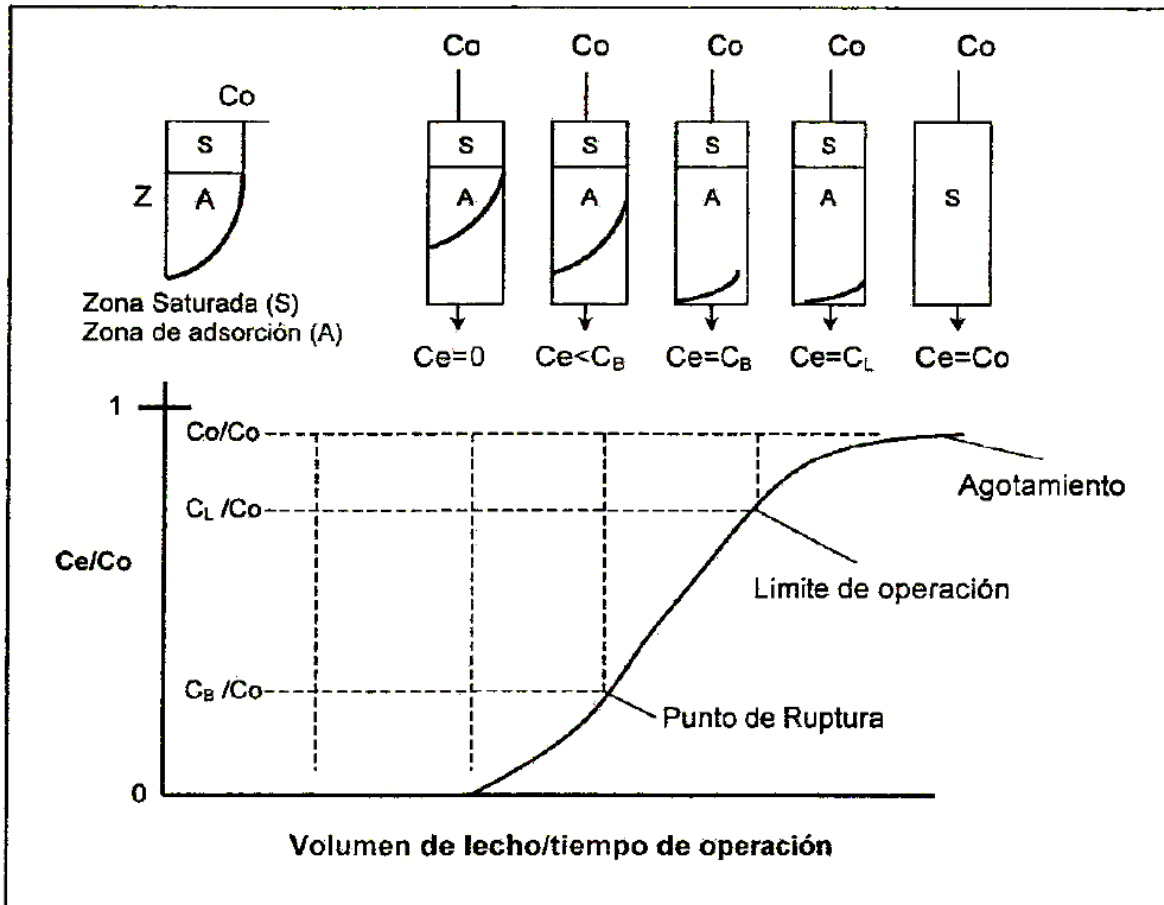


Figura 8 Curva típica de ruptura para la sorción en carbón activado. (Ramalho, 1996)

3.5 MODELOS DE SORCIÓN

El diseño de lechos fijos (columnas) para adsorción requiere la estimación de la cinética de adsorción o curva de carga, que puede obtenerse experimentalmente o por modelación o simulación. La forma experimental, requiere un gran número de experimentos y análisis que hace muy laborioso y complejo la determinación del efecto de las variables del sistema de adsorción en columna.

Lo anterior, puede minimizarse empleando modelos matemáticos, los cuales son capaces de llevar a cabo una predicción, forma y un análisis sensitivo en variables operacionales que dan cierta información básica sobre el sistema. (Metcalf and Eddy, 2003).

3.5.1 MODELO DE BOHART ADAMS

Los estudios a microescala son de importancia primordial ya que ahorran tiempo y recursos económicos, pues en el laboratorio químico se pueden realizar los

estudios de sorción y posteriormente generar los cálculos para el diseño de columnas de sorción a gran escala. (Aragón-Thomson, 2002, Ramalho, 1996).

Estos estudios pueden ser evaluados mediante la ecuación (9) que fue desarrollada por Bohart-Adams.

En una columna de sorción en carbón activado se alimenta agua residual a la columna con una concentración de soluto C_o . Se desea reducir la concentración de soluto en el efluente hasta un valor que no supere C_e , tal como exigen las normas de calidad del agua.

$$t_s = \frac{N_o}{C_o v} D - \frac{1}{K C_o} \ln \frac{C_e}{C_o} - 1 \text{ Ecuación (9)}$$

Donde:

No Capacidad de sorción (mg/L)

ts Tiempo de servicio de la columna (min)

Co Concentración inicial del influente

Ce Concentración del efluente

K Constante de velocidad del Modelo Bohart-Adams (L/mg/min)

Y Velocidad lineal del influente (6.53 cm/min)

D Profundidad o altura de la columna (cm)

Al comienzo de la operación, cuando el carbón activado se muestra fresco, la concentración del efluente es en realidad menor que la concentración permisible C_e , conforme avanza la operación, la concentración del efluente alcanza el valor C_e . Sea t el tiempo transcurrido hasta alcanzar este punto de ruptura (tiempo de servicio (Ramalho, 1996).

Los datos requeridos sobre la eliminación de contaminantes se obtienen pasando agua residual que contiene una cantidad conocida de contaminantes (C_o) a través de una columna a una concentración dada por un tiempo determinado, al cual la concentración del efluente de las columna alcanza la concentración permisible de

soluto en el efluente (C_e). Como cada corrida experimental se lleva a cabo a un flujo constante ($L/hr.m^2$), por lo que se mantiene constante la velocidad lineal, u , (m/s). Se toman muestras a diferentes volúmenes obteniendo las concentraciones respectivas del efluente de la columna C_e .

Se grafican los resultados de los volúmenes correspondientes a los tiempos de muestreo (t_1 , t_2 y t_3 , etc.). La representación de V en función de t conduce a una línea recta en la cual la pendiente (m) permite calcular la capacidad de sorción (N_0) y la ordenada al origen b , es de utilidad para calcular la velocidad de sorción (K).

Una de las aplicaciones de este modelo principales es que permite simular las curvas de carga y predecir el escalamiento de una planta industrial.

4 JUSTIFICACIÓN

La contaminación del agua es uno de los grandes problemas actuales, relacionado directamente con importantes implicaciones a nivel social, económico, ambiental así como de salud pública.

Son diversos los tipos y grados de contaminación presentes en distintos tipos de efluentes acuosos. Uno de los contaminantes de mayor impacto negativo son los colorantes sintéticos. En un marco más amplio, actualmente, se generan grandes volúmenes de estos residuos en todo el mundo; estos colorantes son utilizados ampliamente en las industrias de impresión, alimentos y textiles. Dichos compuestos, en su mayoría, son considerados tóxicos y perjudiciales para el ambiente y para la salud humana.

Los colorantes presentes en los efluentes, en la gran mayoría de los casos, son refractarios a los tratamientos biológicos convencionales, por lo que la biodegradación directa del residuo no constituye una verdadera solución.

Por esta razón, se buscan nuevas alternativas de tratamiento para este tipo de efluentes residuales que puedan remover o disminuir la presencia de colorantes y de esta manera aminorar los daños y efectos negativos que alteran el ecosistema y la salud de la población humana.

En este proyecto se utilizan dos tratamientos trabajando en forma continua con la finalidad de buscar la mejor eficiencia de remoción de los colorantes en estudio.

El primer tratamiento es una electrocoagulación ya que es una alternativa altamente eficiente comparada con otros procesos para eliminar contaminantes en aguas residuales.

Este tratamiento utiliza energía eléctrica para su funcionamiento, la cual será obtenida a través de un panel fotovoltaico que retiene la energía solar y la transforma en corriente eléctrica que se envía a los electrodos de la celda de electrocoagulación.

Posterior al primer tratamiento se trabajará en continuo con un proceso de sorción en columna. El cual usará como adsorbente un material carbonoso obtenido mediante un proceso de pirólisis de lodos residuales, provenientes del tratamiento de aguas residuales industriales. Este material cuenta con buenas características adsorbentes similares al carbón activado comercial, las cuáles pueden ser aprovechadas de manera sustentable, sin afectar al medio ambiente.

Se harán pasar las soluciones con colorante a través de una columna empacada con el material carbonoso. En la sorción se pretende lograr un incremento en la remoción de color del agua.

El proyecto busca una mejora en el medio ambiente para beneficio de la sociedad. La reducción de la contaminación del agua pretende contribuir a este objetivo, mediante el uso de técnicas de tratamiento.

En este proyecto también se busca un ahorro en los costos de tratamiento del agua mediante el uso de fuentes de energía renovables y el reúso de productos que serían desechados.

5. HIPOTESIS

Si se utiliza energía alternativa en el proceso de Electrocoagulación y se opera continuamente con un proceso de sorción se espera remover hasta un 90% de color de una solución acuosa, además de aprovechar los recursos renovables.

6. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un sistema en continuo acoplando una celda electroquímica alimentada por energía solar con un proceso de sorción para la remoción de colorantes en solución acuosa.

6. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- * Adaptar a una celda un flujo continuo de solución con colorante en donde se lleve a cabo el tratamiento de electrocoagulación, utilizando un panel fotovoltaico para la captación de energía solar y proveer de energía al proceso.

- * Acoplar un proceso de sorción para tratar soluciones acuosas con colorante remazol amarillo y verde malaquita para determinar el porcentaje de remoción de estos colorantes.

- * Determinar los parámetros óptimos para la electrocoagulación y la posterior sorción.

7 METODOLOGÍA

ETAPA 1

Obtención de materiales para el estudio.

Instalación del panel fotovoltaico

Adecuación de la celda electroquímica.

PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN

EXPERIMENTACION EN BATCH Y CONTINUO

Medición de los parámetros: Concentración, pH, Temperatura, Flujo de entrada, conductividad, intensidad de corriente, conductividad

Cuantificación de los colorantes mediante espectroscopia UV/Vis.

ETAPA 2

Obtención de los lodos, Pirolisis, Tamizado de grano, lavado y activación del material carbonoso.

Caracterización fisicoquímica del material adsorbente

Estudios de sorción en columna: con carbón activado comercial y el material carbonoso activado proveniente de la pirolisis para una comparación de los resultados. Análisis y mediciones: MEB, EDS, BET cuantificación de los colorantes mediante espectroscopia UV/Vis.

ETAPA 3

Pruebas experimentales con el sistema acoplado para la medición y su optimización.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

✚ PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN.

- ✚ Para la **primera etapa** del Proyecto se instaló un panel fotovoltaico en techo del Edificio principal de la Facultad de Química Campus Colón. Desde el panel se hicieron llegar los cables que conducen la corriente eléctrica al Laboratorio Q14 de Ciencias Ambientales de la Facultad de Química, UAEM. Para alimentar la celda donde se llevó a cabo la electrocoagulación.
- ✚ Se buscaron los materiales adecuados para la construcción de la celda de electrocoagulación. Se calculó el área superficial de las placas de los electrodos de hierro para el determinar la densidad de corriente, en base a la celda de plástico donde se llevó acabo la electrocoagulación con un volumen de 2.5 L en el primer compartimento y 3.5 en el segundo y tercero.
- ✚ Se fijó la intensidad corriente a 1 Ampere y se tomaron muestras del agua cada 5 minutos durante una hora, con el fin de obtener las absorbancias y concentraciones mediante la ecuación de la curva de calibración y determinar la cinética del proceso.
- ✚ Se realizaron barridos para determinar las longitudes de onda para los colorantes en un espectrofotómetro UV visible modelo Lambda 25 de Perkin Elmerm. obteniendo para el verde malaquita $\lambda=617\text{nm}$ y para remazol amarillo $\lambda=310\text{nm}$. Para la determinación de la curva de absorción se prepararon soluciones a diferentes concentraciones de colorante y se leyeron sus respectivas absorbancias, usando el mismo espectrofotómetro que se utilizó para realizar los barridos, la computadora conectada mostró los puntos obtenidos y las gráficas correspondientes. Estas se pueden observar en los anexos 1 y 2.

PROCESO DE SORCIÓN

✚ Obtención de lodos residuales

Las muestras de lodos residuales se obtuvieron del sistema de tratamiento de aguas residuales industriales RECICLAGUA S.A. de C.V. (Parque Industrial Toluca-Lerma, Estado de México), del área del incinerador, en los filtros prensa. Se obtuvieron 20 kg de lodos residuales, los cuales, se secaron a temperatura ambiente en una plataforma de concreto sobre una cubierta plástica durante 15 días hasta eliminar un contenido de humedad cercano al 90% y se colocaron en un recipiente de plástico para su almacenamiento.

✚ Pirólisis de lodos residuales

El lodo se colocó en un reactor construido con lámina de acero inoxidable; a este sistema se acoplo un tubo de acero inoxidable mediante el cual se alimentó nitrógeno gaseoso para remplazar el oxígeno existente. También se adaptó al tubo una salida para gases de 25 cm de largo junto con un codo a un refrigerante lineal de 50 cm de longitud. Este refrigerante se conectó a un sistema de enfriamiento manteniendo la temperatura a $10^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Así, para la pirólisis, el reactor se colocó dentro de una mufla, la cual se elevó hasta alcanzar una temperatura de $500^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$, y se mantuvo por 1hr. Durante el tratamiento térmico se produjeron gases, los cuales se hicieron pasar por tres matraces conectados secuencialmente, en el primero se colectaron los gases condensables y para el tratamiento de los gases no condensables estos se pasaron por soluciones de HCl y NaOH 1 M.

✚ Activación, tamizado del grano y lavado del material carbonoso

El material carbonoso se tamizó para obtener un tamaño de partícula homogéneo, alrededor de 0.84mm (malla de 20 mesh) y posteriormente se lavó con una solución de ácido clorhídrico al 10% manteniendo una agitación constante durante 2 horas. Posteriormente el material carbonoso se filtró al vacío y se lavó con agua destilada abundantemente hasta obtener un valor de pH de 7; se metió a la estufa durante 1 día aproximadamente a 60°C para el completo secado del material.

Estudios de sorción en columna

El proceso de adsorción fue llevado a cabo con alturas de columna de 17 cm. Con un peso de 36.5 de material carbonoso y 33.9 g para el carbón activado comercial. Se usó fibra de vidrio en el fondo de la columna para soportar el material adsorbente.

El flujo de entrada a la columna fue de 40 mL/min correspondiente a una carga hidráulica de $152 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{día}$

Se tomaron muestras a diferentes volúmenes y tiempos a la salida de a columna para medir su absorbancia y determinar la concentración del sistema electrocoagulación- sorción el cual se muestra en la figura 9.

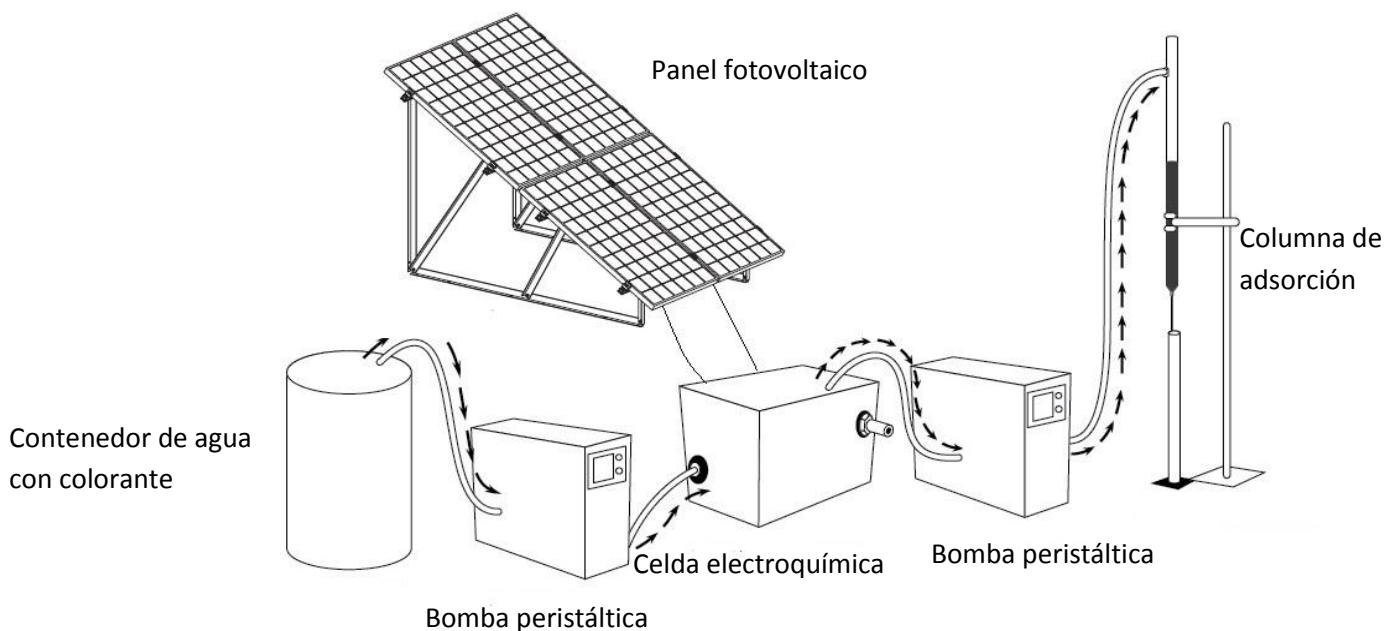


Fig. 9 Sistema electrocoagulación- Sorción. Elaboración propia.

Caracterización de los materiales

Los lodos provenientes de la electrocoagulación de las soluciones con colorantes se caracterizaron por técnicas EDS y FTIR. Los materiales adsorbentes (carbón activado comercial y el material carbonoso) en estudio se caracterizaron antes y después de estar en contacto con cada uno de los colorantes (remazol amarillo y

verde malaquita) usando técnicas como MEB, EDS, BET y FTIR, las cuales se encuentran disponibles en los laboratorios del CIQS UAEM-UNAM.

- Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis químico elemental (EDS)

Se utilizó un microscopio electrónica de barrido JEOL 8810LV: Voltaje de aceleración de 1 a 30kV, detectores de electrones secundarios y retro dispersos, alto vacío y bajo vacío, resolución máxima de 3nm. Acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137eV.

- Análisis de área superficial multipunto (BET)

Se utilizó un equipo de quimisorción y fisisorción CHEMBET 3000: Determinación de área superficial en un punto (Fisisorción de N₂): sólidos porosos y nano partículas. Reducción TPR (H₂/Ar) y desorción de molécula sonda a temperatura programada TDP. (NH₃/He). Determinación de Estados de Oxidación (TPR) en función de la temperatura y determinación de sitios ácidos.

- Espectroscopia de UV/VIS Espectrofotómetro UV/Vis modelo Lambda 25 de Perkin Elmer

8. MATERIALES Y REACTIVOS

- Colorante verde malaquita
- Colorante remazol amarillo
- Vasos de precipitado
- Agua potable
- Agua destilada
- Panel fotovoltaico
- Fuente de poder
- Refrigerante
- Recirculador de agua.
- Celda rectangular de plástico.

- Electrodo de hierro.
- Espectrofotómetro UV visible modelo Lambda 25 de Perkin Elmer y celdas de cuarzo.
- Reactor tipo Bath de acero inoxidable.
- Recipientes de plástico de 1L.
- Nitrógeno gaseoso
- Mufla de calentamiento.
- Manguera de látex.
- Solución de HCl y NaOH 1M.
- Lodos residuales.
- Tamices malla 40 y 20
- Columna de vidrio.
- Bomba peristáltica.
- Microscopio electrónico de barrido JEOL 8810LV con dispersor de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV.
- Probetas
- Matraces aforados
- Potenciómetro
- Conductímetro
- Multímetro
- Papel filtro

9 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ELECTROCOAGULATION - ADSORPTION SYSTEM IN CONTINUOUS FOR REMOVAL OF MALACHITE GREEN AND REMAZOL YELLOW IN AQUEOUS SOLUTION

J. Castañeda-Díaz, T. Pavón-Silva, A. Colín-Cruz^a, E. Gutiérrez-Segura ^{a1}

^a Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Paseo Tollocan s/n., Colonia Residencial Colón, C.P. 50120 Toluca, Estado de México, México.

ABSTRACT

The continuous electrocoagulation - adsorption processes of malachite green and remazol yellow from aqueous solutions, was determined used solar energy. Batch and continuous electrocoagulation were determined and the influence of current density on the removal continuous electrocoagulation process was determined. The electrocoagulation - adsorption system is more efficient than the electrocoagulation alone for the removal of dyes. The first order model best described the kinetic electrocoagulation results and Bohart-Adams model described the kinetic adsorption results. The adsorption capacities found from column studies were different for each dye and the data reflect the order of dye affinity for the adsorbents materials. Thus, the results presented in this work indicate that continuous electrocoagulation - adsorption system can be effectively used for the removal of this kind of pollutant in waters. The morphology and elements present in the sludge and adsorbents before and after dye adsorption were characterized by using SEM-EDS and FT-IR.

¹Corresponding author. Tel.: +52 7222173890

E-mail: eegutierrez@uaemex.mx

Keywords: Electrocoagulation, adsorption, dye removal, sewage sludge, pyrolysis, continuous system.

1. INTRODUCTION

Contamination of surface and ground water with synthetic dyes is a serious environmental problem and is a threat to human being and aquatic life. Several studies have reported that there are more than 100,000 commercially available dyes with an estimated annual production of over $7 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ tons of dye-stuff (Blanco-Flores et al. 2014). Industries such as textile, cosmetic, paper, leather, light-harvesting arrays, agricultural research, photoelectrochemical cells, pharmaceutical and food produce large volumes of wastewater polluted with high concentration of dyes and other components (Brillas and Martínez-Huitle, 2015). Due to toxicity of dyes, it is necessary to eliminate dyes from wastewater before its discharge to aqueous bodies. The complex aromatic structure and synthetic origin of the dyes make them stable to the heat, oxidizing agents, photodegradation and biodegradation (Gupta et al. 2013). Several conventional methods can be applied to remove dyes from wastewater such as biological, physical and chemical methods (Merzouk et al. 2009). Although these methods have been widely applied, they have some disadvantages. For example, biological methods are not suitable for most textile wastewaters due to the harmful effects of some commercial dyes on the organisms used in the process. Physical methods include coagulation/flocculation and other, the application of coagulant dose depends on the type of effluent, concentration of dye and other processing aids used. However, coagulation results in generation of large amounts of sludge and total dissolved solids in the effluent are further increased. Coagulation is effective for sulphur and dispersive dyes. Acid, direct, vat and reactive dyes coagulate but do not settle while the cationic dyes do not coagulate (Khandegar, and Saroha, 2013). Chemical coagulation causes extra pollution due to the undesired reactions in treated water and produces large amounts of sludge (Gutiérrez-Segura et al. 2014). Due to large variability of the composition of textile wastewaters; most of those conventional methods are becoming inadequate and usually expensive. Today, there is an

urgent need to develop more efficient and cost effective techniques for treatment of wastewaters (Yuksel et al. 2012). Combination of various techniques for the treatment of effluent leads to a higher removal as compared to the use of single treatment method alone.

Electrocoagulation technology provides a simple, reliable, cost-effective and promising technique for the treatment of various wastewaters without any need for additional chemicals, reducing the volume of produced sludge; it needs low current, and therefore, can be operated by green processes, such as, solar, windmills and fuel cells (Brillas and Martínez-Huitle, 2015).

The coagulating agent is generated '*in situ*' by electro oxidation of a sacrificial anode, the formed hydroxide on mineral surfaces are 100 times greater on '*in situ*' rather than on pre-precipitated hydroxides when metal hydroxides are used as coagulant. The flocs formed by electrocoagulation are relatively large which contain less bound water and are more stable, therefore, they can be easily removed by filtration. However, some of the limitations of the electrocoagulation are that requires a minimum solution conductivity depending on reactor design, limiting its use with effluent containing low dissolved solids. In case of the removal of organic compounds, from effluent containing chlorides there is a possibility of formation of toxic chlorinated organic compounds and the sacrificial anodes need to be replaced periodically, high electricity cost and sludge production, heavy metals production due indirect oxidation (Khandegar and Saroha, 2013; Gupta 2009). Therefore, electrocoagulation in combination with other treatment methods is a safe and effective way for the removal of dyes.

Adsorption is a widely used effective technology for the treatment of dye removal also wide applicability in wastewater treatment. Adsorption can also remove soluble and insoluble organic pollutants; the removal capacity by this method may be up to 99.9%. Adsorption is the accumulation of a substance at a surface or interface. In case of water treatment, the process occurs at an interface between solid adsorbent and contaminated water. The pollutant being adsorbed is called as adsorbate and the adsorbing phase as adsorbent (Ali et al. 2012). The most

efficient methods are technologies based on adsorption from water onto activated carbon, which appears to be best method of eliminating of dye. However, this process is expensive and difficult to regenerate after use. (Abidi et al. 2015). Alternatively, sewage sludge derived-carbonaceous material as sorbents has the advantages of provide economic value to waste as a material for producing adsorbents for the removal of pollutant materials (Gutierrez-Segura et al. 2012). In addition, this would solve the pollution problem of sewage sludge. Several studies have demonstrated the feasibility of this approach including chemical and physical activation (Li et al. 2011; Márquez-Mendoza et al. 2012; Velghe et al. 2012).

The molecular structure of Malachite green dye is show (MG; Fig. 1a). The MG is a basic dye, mainly applied for dyeing textiles and paper, as well as a fungicide and antiparasitic agent in aquaristics (Podstawczyk et al. 2014) and subsequently causes injuries to humans and animals following inhalation and ingestion. It's arrival to the environment cause human fertility reduction, generation of carcinogenic, mutagenic and respiratory hazards. (Ghaedi et al. 2015; Reza-Rajabi et al. 2013).

Remazol yellow dye (RY; Fig. 1b) or reactive yellow 105 is an azoic dye, used at textile dyeing, because of its easy use, dye stability and resistance to wash (Díaz et al. 2013). Azo dyes represent the largest class of dyes applied in textile processing. Azo dyes are toxic because of the presence of toxic amines in the effluent. (Yagub et al. 2014).

Therefore, the feasibility of the MG and RY removal from synthetic effluents via a combined electrocoagulation and adsorption system using commercial activated carbon and sewage sludge derived-carbonaceous material as adsorbents were examined. The effects of the operating conditions to perform the electrocoagulation process in a batch reactor were evaluated, the combined process using electrocoagulation followed by an adsorption process in a sequencing continuous step were evaluated and compared. Finally, BET characterization of adsorbent and characterization of sludge and dye loaded adsorbent by FT-IR and SEM were studied.

2. THEORY

2.1 Batch and continuous mode of operation

It can be noticed from the literature that electrocoagulation has been studied for the removal of a wide range of pollutants using batch and continuous mode of operation. A continuous system operates under steady state conditions, specially a fixed pollutant concentration and effluent flow rate. By contrast, a batch reactor's dynamic nature enables to study the range of operating conditions and is more suited for research work. Continuous systems are better suited to industrial processes for large effluent volumes whereas the batch reactors are suited to laboratory and pilot plant scale applications. The continuous mode of operation is preferred due to its better control than the batch mode of operation.

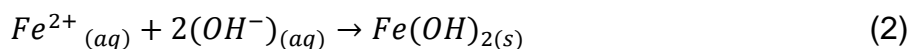
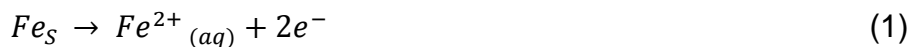
Batch mode of electrocoagulation reactors exhibits time-dependent behaviour as the coagulant is continuously generated in the reactor with the dissolution of anode. The anode material is hydrolysed, and is capable of aggregating the pollutants. As a result, the concentration of the pollutant, coagulant, and pH keeps on changing with respect to time. A batch reactor has neither inflow and outflow of effluent during the electrolysis time [Khandegar and Saroha, 2013](#).

2.2 Electrocoagulation

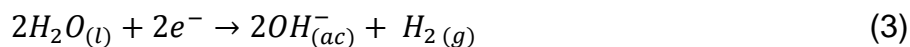
The electrolytic reactions during electrocoagulation with Fe electrodes are metal dissolution (anode) and water reduction (cathode). Two mechanisms for the production of the metal hydroxide have been proposed ([Daneshvar et al., 2006](#), [Un and Aytac, 2013](#)):

Mechanism 1:

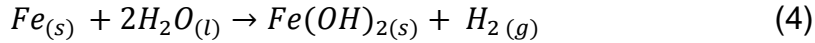
Anodic reaction:



Cathodic reaction:

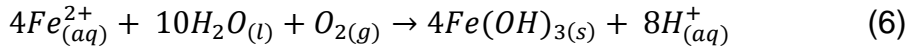


Overall reaction:

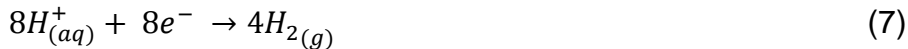


Mechanism 2:

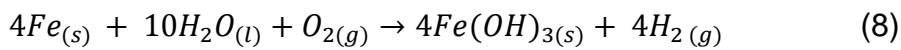
Anodic reaction:



Cathodic reaction:

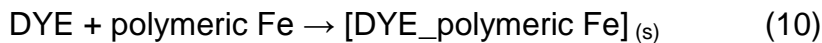
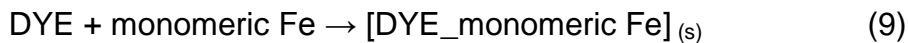


Overall reaction:

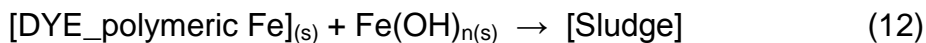


The insoluble metal hydroxides of iron can remove dye molecules by surface complexation or electrostatic attraction. In surface complexation, it is assumed that the pollutant can act as a ligand to bind a hydrous iron moiety with precipitation and adsorption mechanisms:

Precipitation:



Adsorption:



Also, the azo dye actually may be complexing with the iron hydroxide forming ionic bonds [[Şengil and Özacar, 2009](#)]:



2.2. Theory of adsorption

Subsequently, studies on the treatment of dyes containing effluents have revealed adsorption to be an equally effective technique for the removal of dyes from waste streams and the main adsorbent used in dye removal is activated carbon because it has high surface area and adsorption capacity, but it is expensive and requires regeneration ([Gutiérrez-Segura et al. 2012](#)). Equilibrium adsorption is useful to determine the adsorption mechanisms, the adsorption kinetic behaviours, and the maximum adsorption capacities. However, industrial adsorption processes are

usually performed in fixed-bed column systems, which do not reach the sorption equilibrium (Gutierrez-Segura et al. 2014).

Breakthrough curves generally permit a description of the adsorption process since a breakthrough capacity is characteristic of a column under given experimental conditions (Han et al. 2009). The rates and adsorption capacities of dye adsorption can be determined by the use of adsorption models. The Bohart–Adams model, which is one of the most widely, used models in column performance theory. This model is used to describe the initial part of a breakthrough curve (effluent concentration (C_e) < 0.5 influent concentration (C_0)) (Gutierrez-Segura et al. 2014). The kinetics of electrocoagulation removal has to be coupled with the fixed bed adsorption to determine the effective percentage removal and, to the best of our knowledge no such studies have been carried out, till date.

3. EXPERIMENTAL

Materials

Malachite green chloride, a basic dye, (Fig. 1a), molecular formula: $C_{23}H_{25}N_2Cl$, molecular weight of 365 g/mol and a maximum light absorption at $\lambda_{max} = 617$ nm, was a commercial salt (Hycel, México) and was used without further purification. Remazol yellow is an azo dye, is soluble in water, it has a molar mass of 606 g/mol, a maximum light absorption at $\lambda_{max} = 428$ nm, was a commercial salt (Dyestar, México) and its chemical structure is shown in Figure 1b.

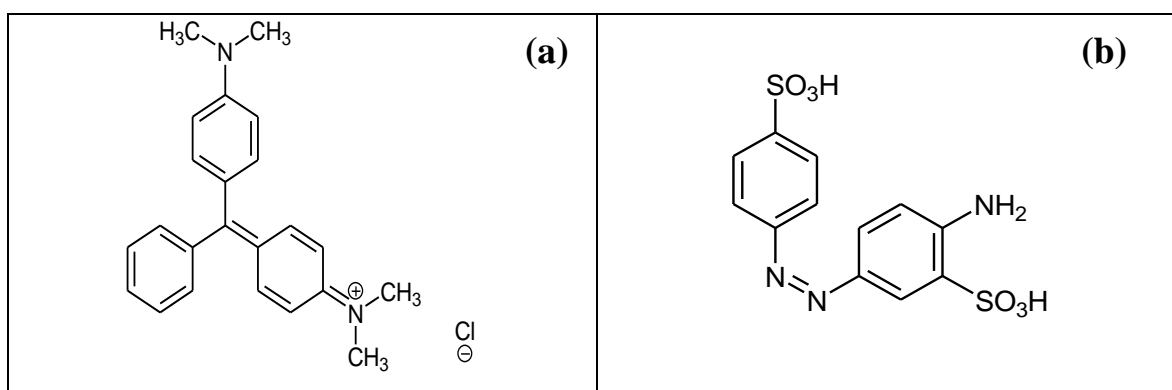


Fig. 1a Molecular structure of malachite green, 1b Molecular structure yellow remazol

Malachite green (MG) and remazol yellow (RY) were selected and studied in order to compare the effectiveness of the electrocoagulation-adsorption according to dyestuff type. MG and YR dye solutions were used for preparing synthetic dye wastewater and were diluted according to the desired concentration of 100 mg/L.

Adsorbents

The carbonaceous material was obtained from industrial sewage sludge. The sludge feedstock and the pyrolysis procedure have been described elsewhere ([Torres-Pérez et al. 2008](#)). The pyrolysis of the sludge was performed at 500 °C for 60 min under a nitrogen flow rate of 350 mL/min. The carbonaceous material was then treated with 10 % hydrochloric acid solution at 20 °C for 24 h; afterwards, it was washed five times with distilled water and dried at 100 °C for 2 h. Commercial granular activated carbon (CAC) from Clarimex[®], was used for comparison. The materials were milled, sieved and washed with deionized water to eliminate the fine particles. Grains of both adsorbents with diameters between 0.42 mm and 0.84 mm were selected.

Characterization

For the FTIR studies, the sludge generated during electrocoagulation and adsorbent before and after dyes adsorption were analyzed using FTIR spectrometer (Nicolet avatar 360). An amount of the sample was dispersed in spectroscopic grade KBr to record the spectra. (sample: KBr = 1:100). IR spectra were recorded in the range of 4000–400cm⁻¹.

For scanning electron microscopy (SEM) observations, the commercial activated carbon and carbonaceous samples, before and after dyes adsorption and sewage sludge electrocoagulation, were mounted directly on the holders and then observed at 10 and 20 kV in a JEOL 8810LV microscope. The microanalysis was done with an EDS system (OXFORD).

Specific surface areas were determined by the N₂ Brunauer-Emmett-Teller (BET) nitrogen adsorption method in a Micromeritics[®] Gemini 2360 surface area

analyzer. The dry and degassed samples were then analyzed using a multipoint N₂ adsorption-desorption method at room temperature.

Electrochemical cell

Experiments runs were carried out in batch and continuous modes with a 5.5 L rectangular reactor made up of Perspex glass, unit consist of an electrochemical reactor and sludge separator. The volumes of the reactor and sludge separator are 2.5 and 3L, respectively. The two compartments were connected by a triangular groove and the wastewater passed from the first compartment to the second one by overflow.

Four plates (100 mm × 70 mm x1 mm) were used as electrodes, with areas of 70 cm².

The gap between anodes and cathodes was maintained at 1 cm. Each anode was placed between two cathodes in order to improve current distribution. ()

Magnetic stirrers were used to maintain an unchanged composition of the feeding wastewater. A solar cell supplied the system with 1–2 A of current intensity (35.7 A/m² – 71.4 A/m², respectively). Samples (10 mL) were periodically taken from the reactor, and the concentration of the dyestuff was measured. This procedure was repeated twice. The dye concentration of the samples was calculated using a calibration curve prepared previously. The effects of the operating parameters were then studied and the optimal conditions of electrocoagulation for decolorization were determined.

The solution was continuously circulated in the system provided of iron plates with the help of a peristaltic pump (Masterflex L-S®) at a flowrate of 65 ml/min. Sodium chloride was added in batch runs so to have a conductivity of the solution of 69-78 mS/cm. (Fig. 2)

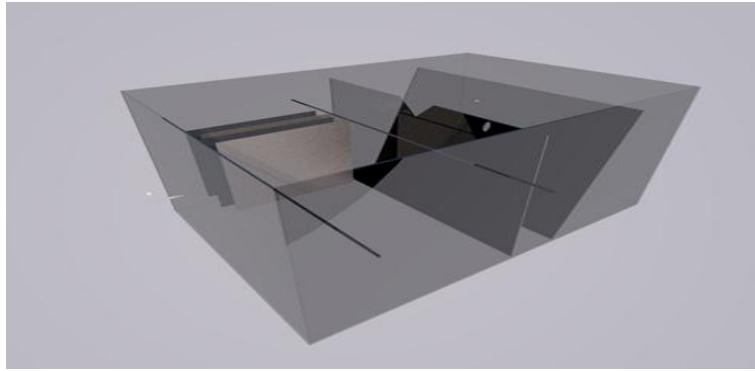


Fig.2 Electrochemical cell

Electrodes were treated with an HCl 1M aqueous solution for cleaning prior use to avoid passivation (Merzouk, et al. 2009). After each run, the corroded part of the anodes and electroreduced substances on the cathodes were removed with a revolving metal brush. Then the surface of the electrodes was replenished with water sandpaper prior to a new experiment (Körbahti and Tanyolac, 2008).

Fixed-Bed Experiments

The adsorption process was conducted with bed heights of 17 cm in glass columns of 2.2 cm internal diameter.

The weights of adsorbents were 36.5 and 33.9 g of carbonaceous material and commercial activated carbon, respectively, and the fixed-bed volumes for both adsorbents were 64.62 cm³.

Glass wool was put in the bottom of the column to support the adsorbent. Volumetric flow rate of 40 mL/min corresponding to Hydraulic charge of 152 m³/m²·day, this value was calculated according to Tchobanoglous et al. (2003). Liquid samples were withdrawn at different intervals of time for their analyses. Fig (3).



Fig. 3 adsorption column

Analytical procedure

Dye concentration was measured using UV/vis Spectrophotometer (Perkin Elmer model lambda 125) at a wavelength corresponding to the maximum absorbance of each dye.

Dye samples (10 mL) were taken and filtered every 5 min for analysis. The calculation of colour removal efficiency (R, %) after each treatment was performed using this formula:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (14)$$

Where: C_0 and C_e are respectively concentration of dye before and after electrocoagulation.

The faradic yield of metal dissolution (Φ) was estimated from Faraday's law:

$$\Phi = \frac{Mit}{nF} \quad (15)$$

Where ϕ is the amount of iron dissolution (g); M the molecular weight of the iron (55.85 g/mol); n the number of electron moles (n = 2); F is the Faraday constant (F = 96,487 C/mol).

Conductivity and pH were measured with a multi-parameter instrument (Conductronic pH-15) and a voltmeter (Fluke 179) was used to check the voltage during electrocoagulation process.

4. RESULTS AND DISCUSION

4.1 Electrocoagulation in batch and continuous

Batch mode was found to significantly enhance efficiency of the electrochemical treatment process in terms of dye removal as demonstrated in Fig. 4. The maximum dye removal by batch mode was reached at 60 minutes while in continuous mode until 90 minutes.

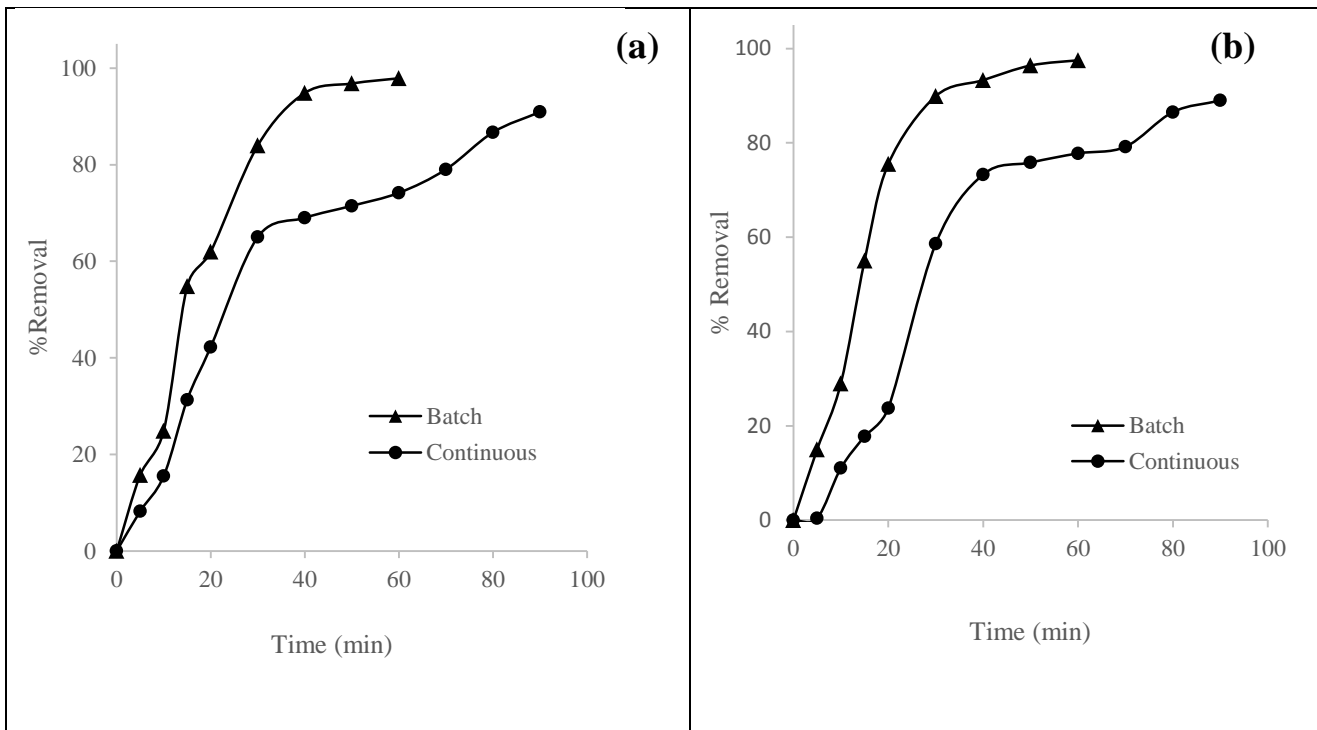


Fig.4 Comparative performances of batch and continuous mode systems in treating (a) remazol yellow and (b) malachite green with 100 mg/L and current input of 35.7 A/m².

[Ardhan et al. \(2015\)](#) studied the reactive blue 21 dye removal by electrocoagulation process using iron electrodes in a batch and continuous mode. The results showed that the color and COD removals by the batch reactor were higher than those of the continuous-flow electrocoagulator because the distribution of electroactive species in the batch reactor was more effective than that in the continuous-flow electrocoagulator.

Moreover, the electrocoagulation operated both in continuous and batch modes, was determined to be an efficient and viable process for achieving a high degree of total petroleum hydrocarbon removal from petroleum-contaminated groundwater ([Moussavi et al. 2011](#)). However, on a large scale in the field, the treatment process must be run in continuous mode [Khandegar and Saroha, 2013](#).

4.2. Operation of the continuous-mode electrocoagulation process

In all electrochemical processes, current density is the most important parameter for controlling the reaction rate within the electrochemical reactor, because it determines the coagulant dosage within electrocoagulation process, adjusts also bubble production, and hence affects the growth of flocs whether it is a batch or a continuous reactor ([Merzouk et. al. 2009](#); [Zodi et al. 2013](#)).

In order to establish a favourable value of current density for the continuous mode electrocoagulation process. In this way, three values of current density, 35.7, 53.5 and 71.4 A/m², at fixed inlet concentration $C_0 = 100$ mg/L with pH values between 5 and 6 were studied. The data monitored for 60 min operation is presented in Fig. 5.

As shown in Fig. 5, the concentration of malachite green and remazol yellow decreased significantly with increase of current density. For both dyes, the time required to reach the plateau region also decreased when the current density was

increased from 35.7 to 71.4 A/m² from 60 min to less than 20 min. Consequently, the number of metallic hydroxides produced increases when the electrocoagulation was carried out at 71.4 A/m². Therefore, an optimum current density was chosen to be 35.7 A/m². This current density was used for further experiments in continuous-mode systems.

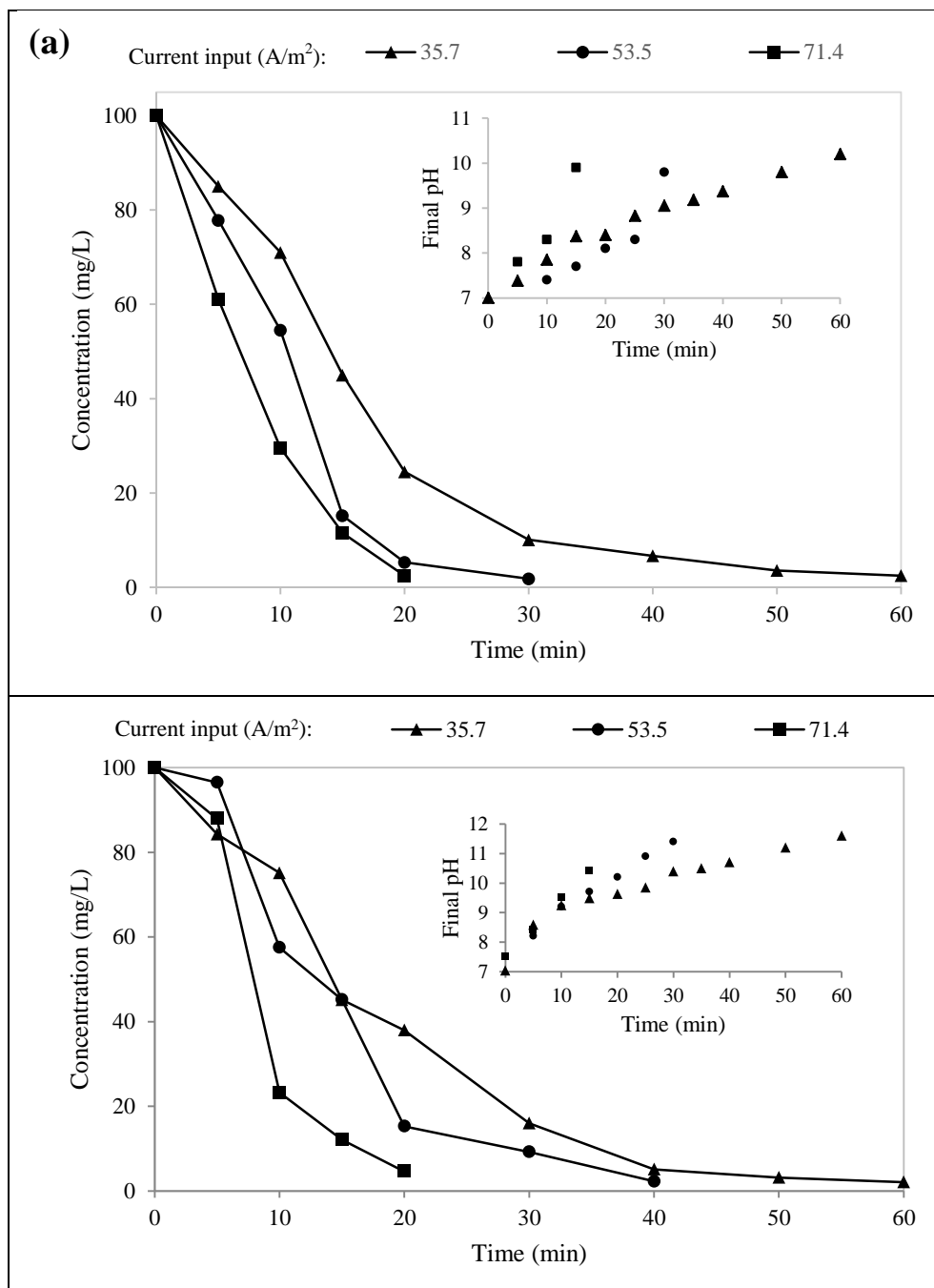


Fig. 5 Effect of the current density and final pH on the (a) remazol yellow removal and (b) malachite green with 100mg/L ♦35.7 A/m², ■53.5 A/m², ▲ 71.4 A/m²

According to Faraday's law (Eq. (1)), when current density increases, the amount of ion produced on the electrodes increases. Therefore, there is an increase in floc production and hence an improvement in the dye removal efficiency (Daneshvar et al. 2007).

The amount of electrode dissolved was calculated theoretically by using Faraday's law and were 1.04, 1.56 and 2.08 g to a current density of 35.7, 53.5 and 71.4 A/m², respectively. Similar effects of current density on the electrocoagulation have also been reported for treatment of other organic and inorganic contaminants, such as textile wastewater (Merzouk et al. 2009) and heavy metals from the waste fountain solution (copper, zinc and nickel) (Prisca et al. 2015).

Furthermore, solar cell supplied the power as a sustainable and low cost option for treatment (Pirkarami et al. 2013). The photovoltaic modules show characteristic of long life, low maintenance cost and can produce a high direct current when exposed in the sunlight. In addition, they can be also connected in series and/or in parallel to get a higher current and/ or voltage (Zhang et al. 2013).

During the process, pH increased from 5.3 to 11 (Fig. 5) due to hydroxides produced. Diagram of solubility of Fe(II) and Fe(III) chemical species in water as a function of pH is presented in Martínez-Huitle et al. 2009; Şengil and Özacar, 2009. First, OH⁻ production from reaction causes an increase in pH during electrolysis. Consequently insoluble Fe(OH)₂ precipitates at pH>5.5 and remains in equilibrium with Fe²⁺ up to pH 9.5 or with monomeric species such as Fe(OH)⁺, Fe(OH)₂ and Fe(OH)₃ at higher pH values. Once the insoluble flocs of Fe(OH)₃ are produced, they can remove dissolved dyes by surface complexation or electrostatic attraction (Martínez-Huitle et al., 2009). And the relative stability of pH afterward could be probably due to the formation of the insoluble Fe(OH)₃ flocs and the rest metal hydroxides (Daneshvar et al., 2006) explained that the influent pH is an important parameter influencing the performance of the electrocoagulation process and found that when pH of the dye solutions was between 5.5 and 8.5, there was maximum dye removal efficiency. As, the initial pH value of both dye solution was

around 6.5. Hence, there was no need for the addition of chemicals to change the initial pH values.

4.3. Electrocoagulation kinetic study

In this work, the kinetic study for the removal of malachite green and remazol yellow dyes was considered for 35.7 A/m² current density. The rate of dye removal can be represented by the following the order reaction kinetics.

$$\frac{dC}{dt} = -kC^m \quad (16)$$

Where C represents the dye concentration, m the order of reaction, k the reaction rate coefficient and t is the time. For a first-order reaction, the above equation becomes:

$$\ln \frac{[C]}{C_0} = -kt \quad (17)$$

In which C₀ is the initial dye concentration. According to the above equation, a plot of ln (C₀/C) vs t will yield a straight line with a slope of k. Fig. 6 presents the plots of first-order kinetic model fitted with the experimental data reveals reasonably good fit of first-order kinetic model to the observed data for both dyes.

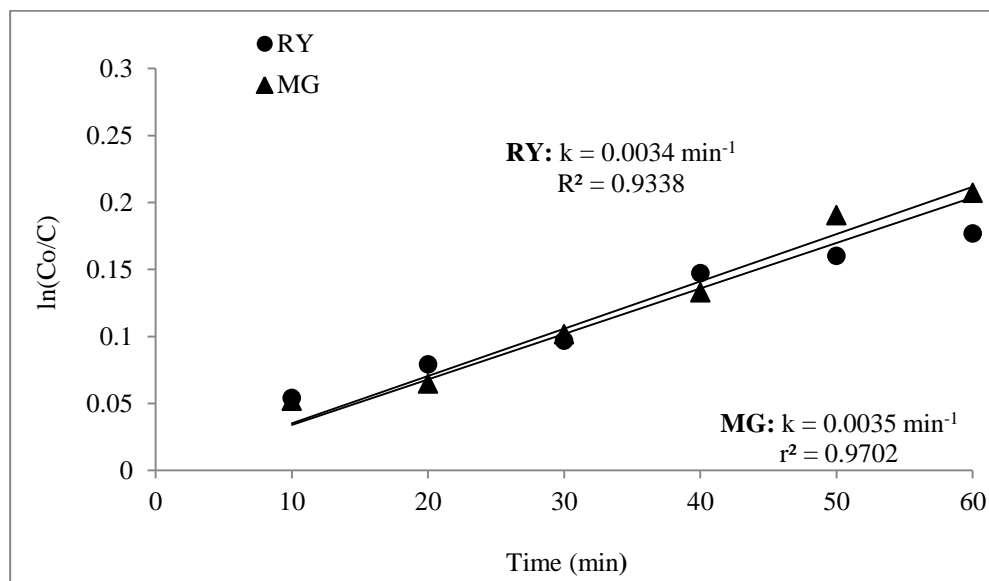


Fig.6 Plot of the first-order equation for the removal kinetics of malachite green (MG) and remazol yellow (RY) in aqueous solution.

Based on the linear regression equation fitted to the experimental data, the first-order reaction rate constants for malachite green and remazol yellow were 0.0035 and 0.0034 min⁻¹, respectively. These results mean that malachite green and remazol yellow can be removed at the same time.

Zhang et al. (2013) studied the removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process with aluminium electrodes powered directly by photovoltaic solar modules and found that the first model was adequately applied to experimental data.

4.4. Fixed-bed adsorption experiments

The objective of using a fixed-bed system is to reduce the concentration of a substance that is considered, by the government agencies, to be polluting up to a predetermined value (Gong et al. 2015). The breakthrough curve was obtained by plotting C_e/C_0 (effluent concentration/influent concentration) vs. time. The experimental results were adjusted to Bohart-Adams model with the help of ORIGIN 8.0 software.

The Bohart-Adams model is used to describe the initial part of a breakthrough curve. The expression is the following (Gutierrez-Segura et al. 2014):

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{Z}{F}\right) \quad (18)$$

Where k_{AB} is the kinetic constant (Lmg⁻¹ min⁻¹), F is the linear flow rate (cm min⁻¹), Z is the bed depth of column (cm) and N_0 is adsorption capacity (mg/L⁻¹). The experimental data were fitted to this model, the r^2 parameter indicates the correlation between the experimental points and predicted values. Although the Bohart-Adams model provides a simple and comprehensive approach to evaluate adsorption column process, its validity is limited to the range of conditions used into column (Sanchez-Rodriguez et al. 2015).

Fig. 7 shows the adjustments of the experimental results to this model and Table 1 summarize the parameters calculated for the adsorption of malachite green and remazol yellow by commercial activated carbon and carbonaceous material.

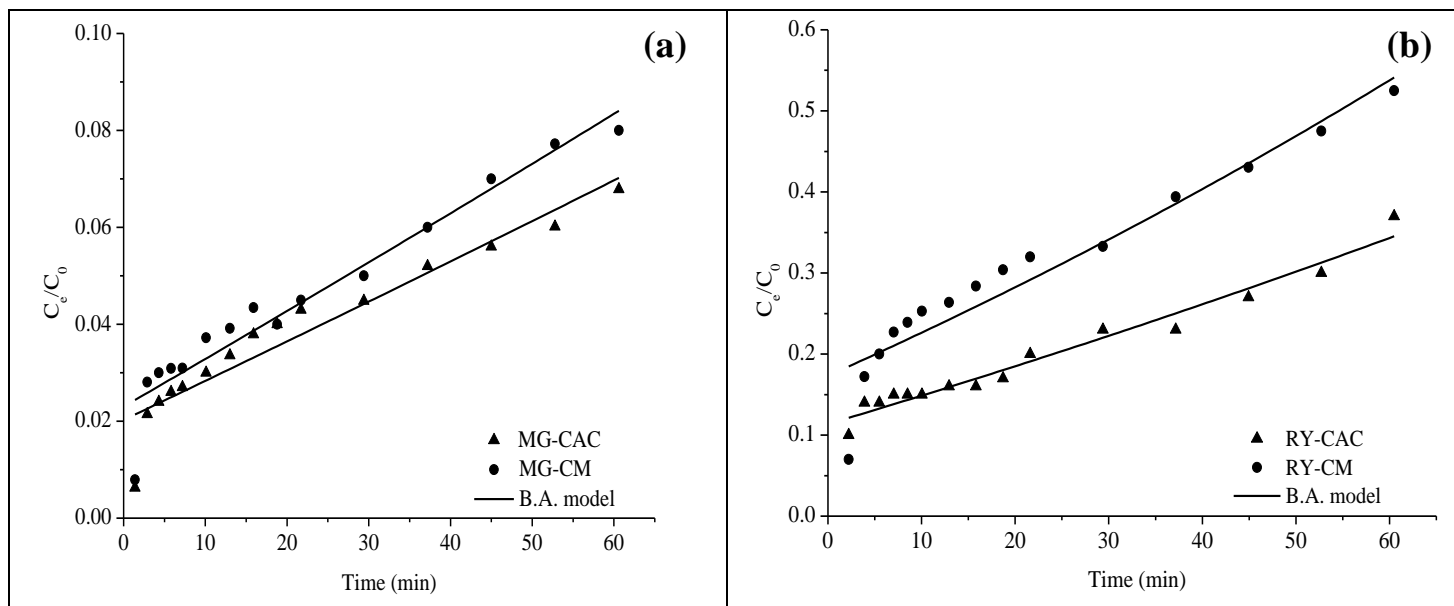


Fig. 7. Comparison of fitted curves and experimental data using the Bohart-Adams model for the adsorption of malachite green (a) and remazol yellow (b) using CAC and CM ($Q = 45$ mL/min and $h = 17$ cm).

Table 1 Bohart-Adams fitting parameters for the adsorption of malachite green and remazol yellow using commercial activated carbon and carbonaceous material.

	Malachite green		Remazol yellow	
	CAC	CM	CAC	CM
C_0 (mg/L)	10.34	10.34	6.1	6.1
k_{BA} (10^{-5}) (L/mg min)	7.77	9.45	56.47	84.93
N_0 (mg/L)	7796.32	6396.67	971.27	602.42
R^2	0.9057	0.9279	0.9630	0.9019

In both materials, the results revealed that the maximum adsorption capacities were higher for malachite green than for the remazol yellow despite that the initial concentration was highest for the first dye. For malachite green adsorption, the CAC breakthrough curve showed similar behavior to that obtained by CAC breakthrough curve (Figure 7a).

The adsorption rate was faster for remazol yellow than for the malachite green. As seen from Table 1, the r^2 values are higher than 0.90 for both dyes and adsorbents.

As can be seen this model showed good agreement between predicted and experimental data up to 0.5 at all experiments. This trend can be described by the domination of external mass transfer in the initial part of adsorption in the column (Shavandi et al. 2012).

On comparing the two adsorbents (Table 1), it has been noted that values maximum adsorption capacities for commercial activated carbon system are higher than carbonaceous material system.

Usually, the breakthrough point (BP) is defined as the time when the effluent concentration (C) reaches a percentage of the influent concentration (C_0), which is considered unacceptable, e.g. 10% ($C_e/C_0 = 0.1$). In the case of remazol yellow, the breakthrough point was lesser than 5 minutes while for malachite green was higher than 60 minutes.

4.5. Characterization

Scanning electron microscopy (SEM) image of solid sludge precipitates (by product of remazol yellow electrocoagulation) is presented in Fig. 8a. This SEM image shows continuous flake-shaped aggregates with diameters of around 10-100 μm .

The elemental composition of malachite green and remazol yellow sludge precipitates samples (Table 2) showed content of carbon (C), oxygen (O) and iron (Fe). Presence of silica (Si) is due to glass slit used for EDS analysis of the sample.

Table 2. Elemental analysis of the dye sludge produced in the electrocoagulation process and commercial activated carbon and carbonaceous material (CM), before and after malachite green and remazol yellow adsorption by EDS.

Element	Weight percent SEWAGE-MG	Weight percent SEWAGE-YR	Weight percent CAC	Weight percent CAC-MG	Weight percent CAC-YR	Weight percent CM	Weight percent CM-MG	Weight percent CM-YR
C	15.37±5.44	19.40±8.12	82.2±1.3	76.66±1.32	83.94±1.24	43.83±7.14	44.34±4.22	47.44±8.10
O	36.53±1.93	36.13±7.86	12.3±1.1	20.41±0.35	15.07±1.48	21.31±1.45	29.01±3.81	18.94±1.70
Na	---	---	0.6±0.1	---	---	1.56±0.89	1.02±0.33	1.03±0.21
Mg	---	---	0.2±0.0	---	---	0.96±0.22	1.5±0.27	0.86±0.33
Al	---	---	---	---	---	3.26±0.06	1.00	3.23±0.47
Si	2.68±0.11	2.91±0.96	0.3±0.1	0.98±0.23	---	11.98±0.27	5.17±0.17	14.56±2.66
P	---	---	4.0±0.3	1.95±0.58	0.99±0.26	1.80±0.42	0.85±0.12	1.24±0.32
Ca	---	---	---	---	---	6.48±3.91	10.31±1.29	4.82±1.69
S	---	0.22	---	---	---	1.61±1.10	1.15±0.31	1.08±0.05
Cl	---	0.78±0.46	---	---	---	1.65±1.60	0.55±0.35	0.22±0.10
K	---	---	---	---	---	1.00±0.09	0.95±0.55	1.12±0.34
Fe	45.43±5.64	40.55±13.02	0.4±0.1	---	---	2.02±0.74	2.10±1.48	2.46±1.32
Ti	---	---	---	---	---	0.55±0.10	0.68±0.26	0.76±0.44
Cr	---	---	---	---	---	0.67±0.18	0.62±0.20	0.76±0.23
Zn	---	---	---	---	---	1.13±0.31	0.95±0.25	1.42±0.85

FT-IR spectra of malachite green and remazol yellow sludge (Figure not shown) presented a broad and intense band at 3317 cm^{-1} attributed to stretching vibrations of $-\text{OH}$. The variable band at 1630 cm^{-1} was attributed to stretching vibration of $\text{C}=\text{C}$ and $\text{C}=\text{N}$ aromatic group. The bands at 1369 cm^{-1} , indicated the presence of CH_2 and band from 1600 to 1000 cm^{-1} region correspond to $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$ groups (Lambert et al. 1998). Similar results were obtained by Trujillo-Reyes et al. 2012. Figure 8b shows the morphology of the activated carbon: a porous structure is observed, and Figure 8c shows the morphology of the carbonaceous material, which corresponds to the morphology reported by Gutiérrez-Segura et al. 2009.

The chemical composition of commercial activated carbon and carbonaceous material, before and after malachite green and remazol yellow adsorption, are presented in Table 2. The quality of carbon (C) in the adsorbents notably increased when the samples were in contact with the dye electrocoagulated solution.

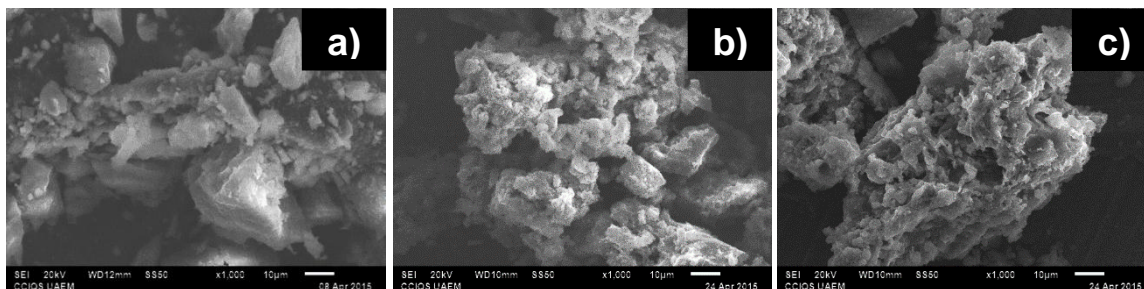


Fig. 8 SEM image of the a) sludge produced in the remazol yellow EC process, b) CAC and c) CM.

The FT-IR spectra of carbonaceous material and commercial activated carbon before and after dyes adsorption in the range of $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ are presented in Fig. 9. The figure 9a corresponding to the activated carbon showed bands at 3367 cm^{-1} was assigned to OH stretching, 2908 cm^{-1} was assigned to C-H stretching of alkane, at 1620 cm^{-1} , was assigned to OH bending at 1458 cm^{-1} It is related to N-H deformation of amines. Out of these, carboxylic acid and hydroxyl groups played a major role in the removal of dyes.

Fig 9b showed a number of bands, indicating the complex nature of the adsorbent carbonaceous material. Bands appearing at 3402 cm^{-1} assigned to OH groups, at 2974 cm^{-1} assigned to C-H stretching of alkane, 1597 cm^{-1} was assigned to C=O stretching of carboxylate groups, 1458 cm^{-1} to C-O-H stretching, The bands below 1200 cm^{-1} can be considered as finger print region. The malachite green and remazol yellow loaded adsorbent showed either shift or reduction in most adsorption bands, suggesting that functional groups play an important role on the adsorption process.

The BET specific surface areas of the adsorbents were 1471.22 and $100.79\text{ m}^2/\text{g}$ and total pore volume were 0.7278 and $0.1983\text{ cm}^3/\text{g}$ for commercial activated carbon and carbonaceous material, respectively. The BET specific surface area may be responsible of behavior adsorption of materials.

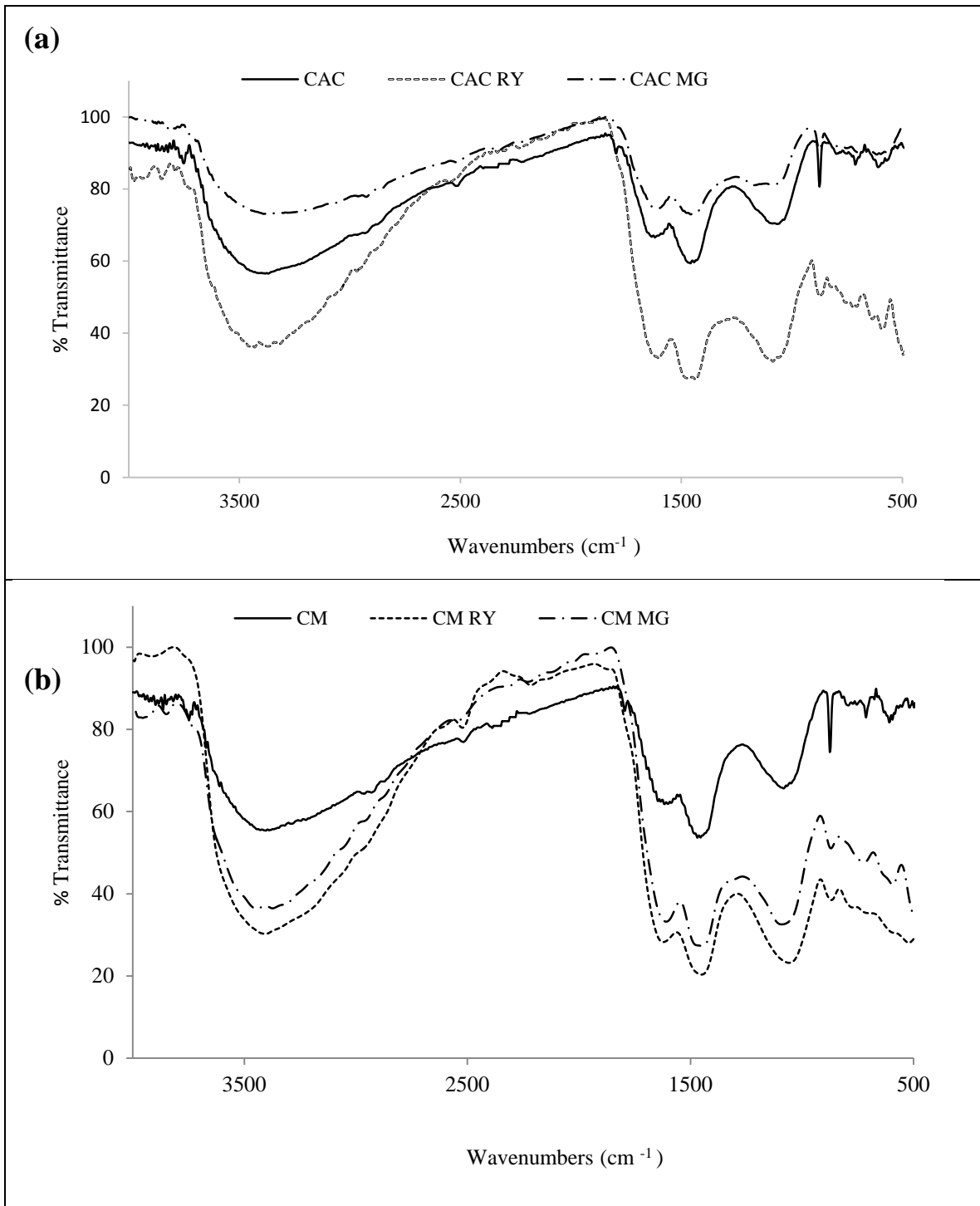


Fig. 9. FT-IR characterization of (a) CAC and (b) CM before and after malachite green and remazol yellow adsorption.

Studies have been reported in the literature comparing electrocoagulation-adsorption with other conventional and advanced methods and have been summarized in Table 3.

Table 3 Comparison of dye removal performances of various treatment technologies.

Treatment method	Dye	Material	Initial concentration	Removal efficiency / q_e	Reference
Biological	MG	T. versicolor laccase-basic exchange resin D201	50 mg/L	35-40%	Zhang et al. 2012
Catalysis	MG	ZnS, ZnS:Fe	15 mg/L	98.3/99.0%	Reza-Rajabi et al. 2013
	RY	ClO ₂ catalytic oxidation	200mg/L	94.03%	Bi et al. 2009
Electrolysis	MG	BDD electrodes	20 mg/L	91%	Guenfoud et al. 2014
Adsorption	MG	Microorganisms based compost	50– 1000 mg/L	96.8% / 136.6mg/g	Pushpa et al. 2015
	MG	Shell-treated <i>Zea mays</i>	10- 200 mg/L	NA / 81.5 mg/g	Jalil et al., 2012
	RY	Fe-Ni nanoscale oxides	100 mg/L	83% / 157 mg/g	Trujillo-Reyes et al. 2012
	RY	Fe-Cu nanoscale oxides	100 mg/L	70% / 117.6 mg/g	Trujillo-Reyes et al. 2012
	RY	Montmorillonite KSF	100 mg/L	NA / 8.62 mg/g	Diaz et al. 2013
	RY	Carbonaceous material-1% HCl	100 mg/L	NA / 12.72 mg/g	Torres-Pérez et al. 2008
	RY	Apple pulpe-TiO ₂	10 mg/L	86.97%/ NA	Ozbay and Yargic, 2015
Electrocoagulation-Adsorption	MG	Fe electrodes / commercial activated carbon	100 mg/L	99.29% / 7796.32 mg/L	This work
	MG	Fe electrodes / carbonaceous material	100 mg/L	99.17% / 6396.67 mg/L	This work
	RY	Fe electrodes / commercial activated carbon	100 mg/L	99.77% / 971.27 mg/L	This work
	RY	Fe electrodes / carbonaceous material	100 mg/L	96.79% / 602.42 mg/L	This work

According to the available in the literature data, there are many information of malachite green and remazol yellow adsorption, but there are not malachite green and remazol yellow electrocoagulation. It is difficult to compare the results of this work with those from the literature because the efficiency removal were determined in different experimental conditions, depending on the type treatment, dye initial concentration, type electrode, chemical composition of adsorbent, etc. It can be noticed from Table 3 that electrocoagulation-adsorption results in higher removal efficiency compared with other treatment methods. The carbonaceous material used in this study shows relatively good adsorption capacities compared with commercial activated carbon.

Fig. 10 shows the comparison of efficiencies of removal of malachite green and remazol yellow by electrocoagulation as single treatment method and electrocoagulation-adsorption using commercial activated carbon and carbonaceous material. Note the effectiveness of the coupled treatment in dye removal.

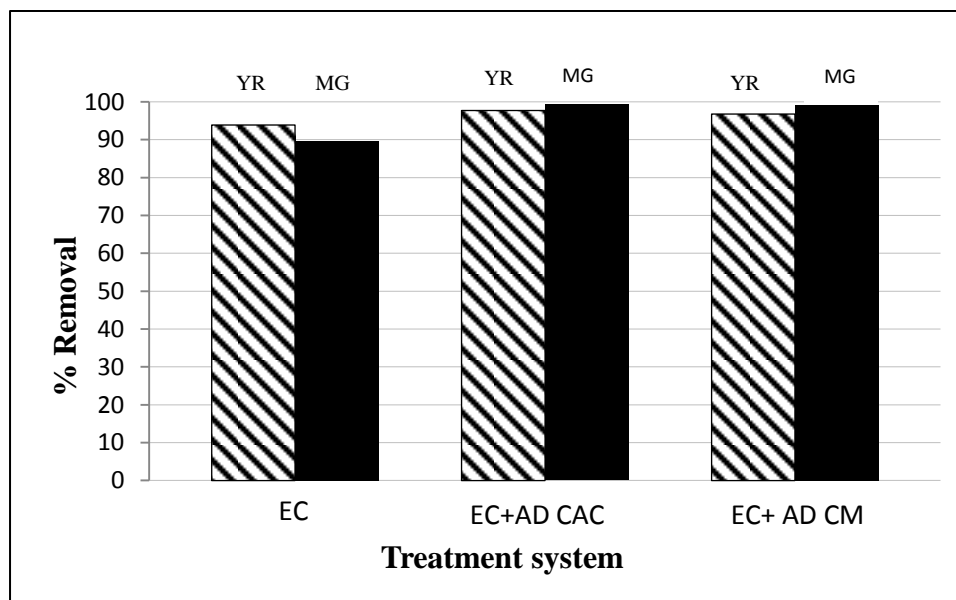


Fig.10 Malachite green and remazol yellow removal efficiencies with electrocoagulation and electrocoagulation –adsorption CAC and electrocoagulation –adsorption CM.

The removal increased obviously and the increase in the removal demonstrated the feasibility and the synergic effect of the coupled process. The obtained dye removal efficiencies ranged from 96% to 99%.

The high dye removal efficiency was due to the combined electrocoagulation and adsorption commercial activated carbon due that this having high surface area. Furthermore, both adsorbents showed affinity by malachite green higher than remazol yellow dye. These results allow know the performance electrocoagulation-adsorption at continuous system to explore the possibility of using the system for treatment of real textile effluent.

5. Conclusions

In the process of electrocoagulation, the removal efficiency achieved in a batch system was higher than continuous electrochemical process. The continuous electrocoagulation - adsorption processes is more efficient than the electrocoagulation alone for the removal of dyes. Removal efficiencies achieved in the adsorption with commercial active carbon and the carbonaceous material were very similar. The SEM-EDS and FT-IR analyses of the sludge produced during electrocoagulation and adsorbent after adsorption reveals that iron and oxygen and elemental components of dye, are the main by-product formed after electrocoagulation and adsorption, respectively. Thus, the results presented in this work indicate that continuous electrocoagulation - adsorption process can be effectively used for the removal of this kind of pollutant in waters.

Acknowledgments

We acknowledge financial support from CONACYT scholarship [Grant No. 306269] for JACD and Universidad Autónoma del Estado de Mexico, project 2708–2013 and PROMEP/103.5/13/6535 project.

5. REFERENCIAS

- Abidi, N., Errais, E., Duplay, J., Berez, A., Jrad, A., Schäfer, G., Ghazi, M., Semhi, K., Trabelsi-Ayadi, M., 2015. Treatment of dye-containing effluent by natural clay. *J. Cleaner Prod.* 86, 432-440.
- Ali, I., Asim, M., Khan, T.A., 2012. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J. Environ. Manage.* 113, 170-183.
- Ardhan, N., Ruttithiwapanich, T., Songkasiri, W., Phalakornkule, C., 2015. Comparison of performance of continuous-flow and batch electrocoagulators: a case study for eliminating reactive blue 21 using iron electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 146, 75–84.
- Bi, X., Wang, P., Jiao, C., Cao, H., 2009. Degradation of remazol golden yellow dye wastewater in microwave enhanced ClO_2 catalytic oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 168, 895–900.
- Blanco-Flores, A., Colin-Cruz, A., Gutierrez-Segura, E., Sanchez-Mendieta, V., Solis-Casados, D.A., Garrudo-Guirado, M.A., Batista-Gonzalez, R., 2014. Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions by vitreous tuff mineral. *Environ. Technol.*, 35, 1508–1519.
- Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A., 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B.* 166–167, 603–643.
- Daneshvar, N., Khataee, A.R., Amani Ghadim, A.R., Rasoulifard, M.H., 2007. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *J. Hazard. Mater.* 148, 566–572.
- Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., Djafarzadeh, N., 2006. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.* 129, 116–122.
- Díaz, A.P., Martínez, V., Solache-Rios, M., 2013. Removal of remazol yellow from aqueous solutions by unmodified and stabilized iron modified clay. *Appl. Clay Sci.* 80–81, 219–225.

Ghaedi, M., Shojaeipour, E., Ghaedi, A.M., Reza Sahraei., 2015. Isotherm and kinetics study of malachite green adsorption onto copper nanowires loaded on activated carbon: artificial neural network modeling and genetic algorithm optimization. *Spectrochim. Acta, Part A.* 142, 135–149.

Gong, J.-L., Zhang, Y.-L., Jiang, Y., Zeng, G.-M., Cui, Z.-H., Liu, K., Deng, C.-H., Niu, Q.-Y., Deng, J.-H., Huan, S.-Y., 2015. Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. *Appl. Surf. Sci.* 330, 148–157.

Guenfoud, F., Mokhtari, M., Akrouf, H., 2014. Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: effect of electrochemical parameters. *Diam. Relat. Mater.* 46, 8–14.

Gupta, V.K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T.A., Barakat, M.A., 2013. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 193–194, 24–34.

Gupta, V.K., Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.* 90, 2313–2342.

Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., Colín-Cruz, A., Fall, C., 2014. Comparison of cadmium adsorption by inorganic adsorbents in column systems. *Water Air Soil Pollut.* 225, 1943-1956.

Gutiérrez-Segura, E., Márquez, S., Jiménez-Ríos, M., Solache-Ríos, M., 2012. Fluoride removal from aqueous solutions by a carbonaceous material from pyrolysis of sewage sludge. *Water Air Soil Pollut.* 223, 1959–1971.

Gutiérrez-Segura, E., Colín-Cruz, A., Fall, C., Solache-Ríos, M., Balderas-Hernández, P., 2009. Comparison of Cd–Pb adsorption on commercial activated carbon and carbonaceous material from pyrolysed sewage sludge in column system. *Environ. Technol.* 30, 455–461.

Han, R., Zou, L., Zhao, X., Xu, Y., Xu, F., Li, Y., Wang, Y., 2009. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column. *Chem. Eng. J.*, 149, 123–131.

Jalil, A.A., Triwahyono, S., Yaakob, M.R., Azmi, Z.Z.A., Sapawe, N., Kamarudin, N.H.N., Setiabudi, H.D., Jaafar, N.F., Sidik, S.M., Adam, S.H., Hameed, B.H.,

2012. Utilization of bivalve shell-treated *Zea mays* L. (maize) husk leaf as a low-cost biosorbent for enhanced adsorption of malachite green. *Bioresour. Technol.* 120, 218–224.

Khandegar, V., Saroha, A.K., 2013. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluente - A review. *J. Environ. Manage.* 128, 949-963.

Körbahti, B.K., Tanyolac, A., 2008. Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and Levafix Blue CA reactive dye: Optimization through response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 151, 422–431.

Lambert, J.B., Shurvell, H.F., Lightner, D.A., Cooks, R.G., 1998. *Organic structural spectroscopy*. Prentice Hall Inc, USA.

Li, W.-H., Yue, Q.-Y., Gao, B.-Y., Wang, X.-J., Qi, Y.-F., Zhao, Y.-Q, Li, Y.-J., 2011. Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment. *Desalination.* 278, 179–185.

Martínez-Huitle, C.A., Brillas, E., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 87, 105–145.

Merzouk, B., Gourich, B., Sekki, A., Madani, K., Vial, Ch., Barkaoui, M., 2009. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process. *Chem. Eng. J.* 149, 207–214.

Moussavi, G., Khosravi, R., Farzadkia, M., 2011. Removal of petroleum hydrocarbons from contaminated groundwater using an electrocoagulation process: Batch and continuous experiments. *Desalination.* 278, 288–294.

Ozbay N., Yargic A.S., 2015. Factorial experimental design for Remazol Yellow dye sorption using apple pulp/apple pulp carbon–titanium dioxide co-sorbent. *J. Cleaner Prod.* 100, 333–343.

Pirkarami, A., Olya, M.E., Tabibian, S., 2013. Treatment of colored and real industrial effluents through electrocoagulation using solar energy. *J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 48, 1243-1252.

Prica, M., Adamovic, S., Dalmacija, B., Rajic, L., Trickovic, J., Rapajic, S., Becelic-Tomin, M., 2015. The electrocoagulation/flotation study: The removal of heavy metals from the waste fountain solution. *Process Saf. Environ. Prot.* 94, 262–273.

Podstawczyk, D., Witek-Krowiak, A., Chojnacka, K., Sadowski, Z., 2014. Biosorption of malachite green by eggshells: Mechanism identification and process optimization. *Bioresour. Technol.* 160, 161–165.

Pushpa, T.B., Vijayaraghavan, J., Sardhar-Basha, S.J., Sekaran, V., Vijayaraghavan, K., Jegan J., 2015. Investigation on removal of malachite green using EM based compost as adsorbent. *Ecotox Environ Safe* 118, 177–182.

Reza-Rajabi, H., Khani O., Shamsipur, M., Vatanpour, V., 2013. High-performance pure and Fe³⁺-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation. *J. Hazard. Mater.* 250– 251, 370 – 378.

Sanchez-Rodriguez, S., Trujillo-Reyes, J., Gutierrez-Segura, E., Solache-Rios, M., Colin-Cruz, A., 2015. Removal of indigo carmine by a Ni nanoscale oxides/*Schoenoplectus acutus* composite in batch and fixed bed column systems. *Sep. Sci. Technol.* Article in press.

DOI: 10.1080/01496395.2014.986579

Şengil, I.A., Özacar, M., 2009. The decolorization of C.I. Reactive black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *J. Hazard. Mater.* 161, 1369–1376.

Shavandi, M.A., Haddadian, Z., Ismail, M.H.S., Abdullah, N., 2012. Continuous metal and residual oil removal from palm oil mill effluent using natural zeolite-packed column. *J Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43, 934–941.

Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2003. *Wastewater engineering*, Mc Graw Hill Inc, USA.

Torres-Pérez, J., Solache-Ríos, M., Colín-Cruz, A., 2008. Sorption and desorption of dye remazol yellow onto a mexican surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff and a carbonaceous material from pyrolysis of sewage sludge. *Water Air Soil Pollut.* 187, 303–313.

- Trujillo-Reyes, J., Sánchez-Mendieta, V., Solache-Ríos, M.J., Colín-Cruz, A., 2012. Removal of remazol yellow from aqueous solution using Fe–Cu and Fe–Ni nanoscale oxides and their carbonaceous composites. *Environ. Technol.* 33, 545–554.
- Un, U.T., Aytac, E., 2013. Electrocoagulation in a packed bed reactor-complete treatment of color and cod from real textile wastewater. *J. Environ. Manage.* 123, 113-119.
- Velghe, I., Carleer, R., Yperman, J., Schreurs, S., D’Haen, J., 2012. Characterisation of adsorbents prepared by pyrolysis of sludge and sludge/disposal filter cake mix. *Water Res.* 46, 2783-2794.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209, 172–184.
- Yuksel, E., Gurbulak, E., Eyvaz, M., 2012. Decolorization of a reactive dye solution and treatment of a textile wastewater by electrocoagulation and chemical coagulation: techno-economic comparison. *Environ. Prog. Sustainable Energy.* 31, 524-535.
- Zhang, X., Zhang, S., Pan, B., Hua, M., Zhao, X., 2012. Simple fabrication of polymer-based *Trametes versicolor* laccase for decolorization of malachite green. *Bioresour. Technol.* 115 16–20.
- Zhang, S., Zhang, J., Wang, W., Li, F., Cheng, X., 2013. Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 117, 73–80.
- Zodi, S., Merzouk, B., Potier, O., Lapicque, F., Leclerc, J., 2013. Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor. *Sep. Purif. Technol.* 108, 215–222.

10.DISCUSION GENERAL

En este proyecto se acoplaron dos procesos de tratamiento para la remoción de colorantes del agua, electrocoagulación y adsorción..

Se prepararon soluciones acuosas con colorantes verde malaquita (VM) y remazol amarillo (RA) a una concentración de 100mgL^{-1} , para ser tratadas en el sistema híbrido.

Para el primer proceso se diseñó una celda electroquímica con electrodos de hierro donde se suministraba energía solar mediante un panel solar.

Después de 60 minutos de electrocoagulación se obtuvo una eficiencia de remoción del colorante del 90 y 88.1% para Remazol amarillo y Verde Malaquita, respectivamente. El pH se incrementó en la experimentación para ambos colorantes, mientras que la conductividad disminuyó con el transcurso del tiempo.

Posteriormente el agua se trató mediante una columna de carbón proveniente de la pirolisis de lodos residuales (CAPP) y se comparó con una columna empacada con carbón activado comercial (CAC), los resultados para el CAPP fueron una remoción del 97.4 y 98.4% para remazol amarillo y verde malaquita, respectivamente. Mientras que las remociones con carbón activado comercial fueron 99.8 y 99.45% para remazol amarillo y verde malaquita, respectivamente.

El sistema fue eficiente en ambos procesos por lo que puede ser una opción factible para el tratamiento de aguas residuales de estas industrias y en base a estudios similares realizados, se pueden remover otro tipo de contaminantes, apoyando a resolver en parte la problemática ambiental.

11. CONCLUSIONES

En el sistema de electrocoagulación- sorción en continuo la eficiencia de remoción alcanzada fue superior al proceso de electrocoagulación como única operación unitaria.

La energía suministrada por el panel solar (1 A.) a la celda electroquímica fue suficiente para obtener eficiencias de remoción de los colorantes por arriba del 90%.

Los porcentajes en las eficiencias de remoción para remazol amarillo y verde de malaquita alcanzados en la adsorción con carbón activo comercial fueron de 99.45 y 99.8 respectivamente. El material carbonoso obtuvo porcentajes de remoción similares (97.4 y 98.4), que se interpreta como una diferencia de 2.05% para amarillo y 1.4% para el verde de malaquita.

El SEM-EDS y FT-IR análisis de los lodos producidos durante la electrocoagulación y adsorbente después de la adsorción revela que el hierro y el oxígeno y los componentes elementales del colorante, son los subproductos principales formados después de la electrocoagulación y la adsorción, respectivamente.

Por lo tanto, con los resultados obtenidos en este trabajo podemos se confirma que la electrocoagulación y el proceso de adsorción trabajando de forma continua es eficiente para la remoción de contaminantes como los colorantes.

12. FINANCIAMIENTO

El proyecto se llevó a cabo en el Laboratorio Q14 de Ciencias Ambientales de la Facultad de Química, UAEM, bajo el proyecto 2708-2013. Responsable del proyecto Dra. Thelma B. Pavón Silva.

Reconocemos el apoyo financiero del CONACYT beca [Subvención No. 306269] para Josué Alonso Castañeda Díaz y la Universidad Autónoma del Estado de México, 2708-2013 y proyecto PROMEP / 103.5 / 13/6535 del proyecto.

11 REFERENCIAS

Ademola O., Simphiwe P.(2012) “Textile Dye Removal from Wastewater Effluents Using Biofloculants Produced by Indigenous Bacterial Isolates” *Journal molecules*, 17pp. 14260-14274

Aoudj S., Khelifab A. , N. Drouichea, M y Hecinia, H.(2010) “Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry” *Chemical Engineering and Processing*. 49 pp.1176–1182.

Arango Ruíz A., Garcés Giraldo L. F. (2009) “Remoción del colorante azoico amaranto de soluciones acuosas mediante electrocoagulación” *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 6, núm. 2, pp. 31-38.

Basker A. Syed S., Kalaiselvi D.(2014) " Process optimization studies of malachite green dye adsorption onto areka husk carbon using response factorial design." *Journal of chemical and pharmaceutical research* Vol. 6 pp. 825-833

Blanco-Flores, A., Colin-Cruz, A., Gutierrez-Segura, E., Sanchez-Mendieta, V., Solis-Casados, D.A., Garrudo-Guirado, M.A., Batista-Gonzalez, R., (2014). Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions by vitreous tuff mineral. *Environ. Technol.*, 35, 1508–1519.

Barun Kummar N., Sunil P. (2013) Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solution by electrocoagulation. *Arabian journal of chemistry*.pp. 351-364

Beagles, A. (2004). “Electrocoagulation Science and Applications”. *Water quality* 30 pp.145-152.

Castillo, D., (2010) “Aislamiento de hongos degradadores de colorantes empleados en la industria textil” *Tesis de Maestría IPN*. pp.28-30

Can, O., Bayramoglu M. y Kobya M.(2003) “Decolorization of Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, pp. 3391-3396.

Cañizares, P., Carmona M., Lobato J., Martínez F. y Rodrigo M. A., (2008). “Electrodissolution of Aluminum Electrodes in Electrocoagulation Processes”. *Industrial Enginer Chemistry.*, 44, 4178-4185.

Cañizares, P., Martinez, F. y Jiménez, C. (2007). “Coagulation and Electrocoagulation of Waste Polluted with Dyes”. *Environ. Sci. Technol.* 40, pp.6418-6424

Chen, G.(2010) “Electrochemical technologies in wastewater treatment” *Separation Purification Technol.*38, pp.11-41.

Chen, X., Chen G. y Yue Lock P, (2010). “Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation”. *Chemical Engineering Science* 57, pp. 2449-2455

Colín, C. A. (2007). “Obtención de un carbón activado proveniente de la pirolisis de lodos residuales y su evaluación como material de sorción.” Tesis Doctorado, Facultad de Ingeniería, Toluca, México.

Cortázar, M. A., González R. C., Coronel O. C., Escalante L., J. A., Castos R. J., y Villagómez I.(2012) “Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil” *Universidad y ciencia* pp.189-191

Daneshvar N., A.R. Khataee, A.R. Amani Ghadim, M.H. Rasoulifard (2007) “Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC)” *Journal of Hazardous Materials* pp. 566-572.

Dávila, M. Elizalde, G. P. y Peláez, C. A. (2005). “Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. *Colloids and Surface” A: Physicochemical Engineering Aspects*, 254,pp.107-114.

Díaz Laugeny, García Mónica, Rosales Néstor, Marín Julio, Aiello Cateryna, Morales Ever (2013). “Biodegradación de queroseno por cultivos de bacterias aisladas de una fosa petrolera en Venezuela” *Revista Tecnocientífica*, 4, pp. 87-92

Fonts, I. (2012)”Sewage sludge pyrolysis for liquid production “*El Seiver*.pp.156-162

Gavril M, Hodson P (2007)” Investigation of the Toxicity of the Products of Decoloration of Amaranth by *Trametes versicolor*”. *Journal Environ. Quality* 36, pp.1591-1598.

Gupta V.K y Suhas (2009) “Application of low-cost adsorbents for dye removal. A review”, *Environmental Management*, 90, pp.2313–2342.

Gupta Vinod Kumar, Rajeev Kumar, Arunima Nayak, Tawfik A. Saleh, M.A. Barakat. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 193–194 (2013) 24–34

Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M. y Colín-Cruz, A. (2009) “Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge” *Journal of Hazardous Materials*, 170, pp.1227–1235.

Gutiérrez-Segura, E., Solache Ríos M., Fall, C., Colín-Cruz, A. (2012) “Removal of denim blue from aqueous solutions by inorganic adsorbents in a fixed-bed column”. *Water Air Soil Pollut.* 223, pp. 5505–5513.

Holt P., Barton, G. W., y Mitchell C.(2008). “A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation”. *Colloids Surf.* , 211,pp. 233-248.

Holt P., 2012. “Electrocoagulation: Unravelling and Synthesising the mechanisms behind a Water treatment process”. PhD thesis, Faculty of Engineering, The University of Sydney.

Jana, S., Purkait, M.K., Mohanty, K., (2010) Removal of crystal violet by advanced oxidation and microfiltration. *Appl. Clay Sci.* 50, 337–341.

Knapp, J.S., Newby, P.S. y Reece, L. P. (1995). “Decoloration of dyes by wood rotting basidiomycete fungi.” *Enzyme and Microbial Technology* 17, pp.664-668.

Koby, M. Mahmut, Bayramoglu y Murat, Eyvaz,(2013)” Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textilewastewater using different electrode connections” *Journal of Hazardous Materials.* 148, pp. 311–318

Mohammad Saleh S., Wan Mohd A., Amirhossein H., Ahmad S.(2010) “A review on surface modification of active carbon for carbon dioxide adsorption”. *Journal of nalitycal and applied pyrolysis,* pp. 143-151

Merzouka, B. , Gourichb, A. Sekkic, K. (2008) “Studies on the decoloration of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process”pp. 207-210.

Moeller, Garzón (2003) “Desarrollo de tecnologías no convencionales para el tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes tipo azo”. *Anuario IMNTA.* pp. 123-129.

Murillo, S., Giraldo L., Moreno J. (2011) “Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría uv-vis.” *Revista Colombiana de Química.* 40, pp. 91-103

Noyola, R. A., (2009) “Alternativas de tratamiento de aguas residuales”. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). 3ª Ed. México.pp.145

Oller-Arlandis V, Sanz-Valero J. (2012) Cáncer por contaminación química del agua de consumo humano en menores de 19 años: una revisión sistemática. *Rev Panam Salud Publica.*32pp. 435–43.

Ozbay N., Yargic A., Onal E. (2015) “ The comparative study on decolorization of remazol yellow dye from aqueous solutions by biosorption, Fenton, and photo-fenton processes.

Ramalho, R.S., (2010). “Tratamiento de aguas residuales.” El agua y sus aplicaciones” pp. 5 Editorial Reverté S.A., España.

Rhaghavacharya, C.,(2010). “Colour removal from industrial effluents-acomparative review of available technologies”. Chem. Eng. World 32, pp. 53-54.

Robinson, T., Nigam P.,(2001). “Studies on the production of enzymes for the decoloration of textile dyes.” Enzime and Mycrobial Technology 28, pp.256-257.

Rodrigues Carmen, Madeira Luis, Boaventura Rui (2013). “Treatment of textile dye wastewaters using ferrous sulphate in a chemical coagulation/flocculation process” Environmental Technology 34 pp. 719-729.

Rodriguez, E., Pickard, A., y Vázquez, R. (1999). “Industrial dye decolonization by lacases from ligninolytic fungi”. Current Microbiology 38, pp.27-32.

Şengil I.A., M. Özacar.(2009) “The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes”. Journal of Hazardous Materials 161 pp. 1369–1376.

Sleijko, F. (1985) “Adsorption Technology: a step by step, Approach to process evaluation and Application”, Ed. Marcel Dekker, Inc.,U.S.A.

Slokar, Y., Le Merechal, A.(2008) “Methods of decoloration of textile wastewaters”. Dyes pigmens 37, pp. 335-356.

Torres, P.J. (2007) “Regeneración de zeolita modificada y material carbonoso después de su saturación con un colorante azoico tóxico (remazol amarillo).” Tesis de Maestría, Facultad de Química, Toluca, México. UAEM.

T. Smithaa, Manonmanib, T.(2010) “Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of *Ricinus communis* by adsorption” *Journal of Hazardous Materials* 178–186

Valero, D., Ortiz M, Expósito E., Montiel V., Aldaz Antonio (2007) “Electrocoagulation of a synthetic textile effluent powered by photovoltaic energy without batteries: Direct connection behavior” *Journal of Hazardous Materials* 148 pp. 566–572

Vandevivere, P. C., Bianchi, R. y Verstraete, W. (2008). “Treatment and reuse of waste-water from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* .72, pp. 289-302.

Wong, Y. y Yu, J. (2009). “Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes.” *El Sevier Science*, 33, pp.3512-3520

Yuksel, E., Gurbulak, E., Eyvaz, M., (2012). Decolorization of a reactive dye solution and treatment of a textile wastewater by electrocoagulation and chemical coagulation: techno-economic comparison. *Environ. Prog. Sustainable Energy*. 31, 524-535.

Xu Y. y Lebrun, R.E., (2009). “Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane. *Separ*”. *Sci. Technol.* 34, pp. 2501-2519.

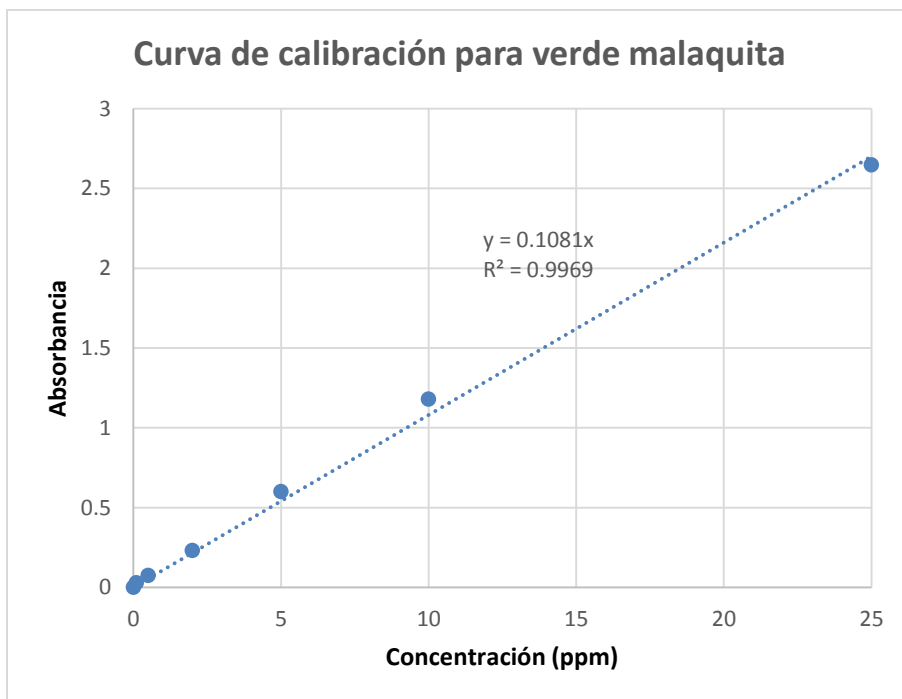
Young L. and Yu J (1997) “Ligninase-catalyzed decolorization of synthetic dyes”. *Water Res* 31 pp.1187-1193.

Zodi S., B. Merzouk, O. Potier, F. Lopicque, J.-P. Leclerc.(2013) “Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor.” *Separation and Purification Technology* 108, pp.215–222.

ANEXO 1

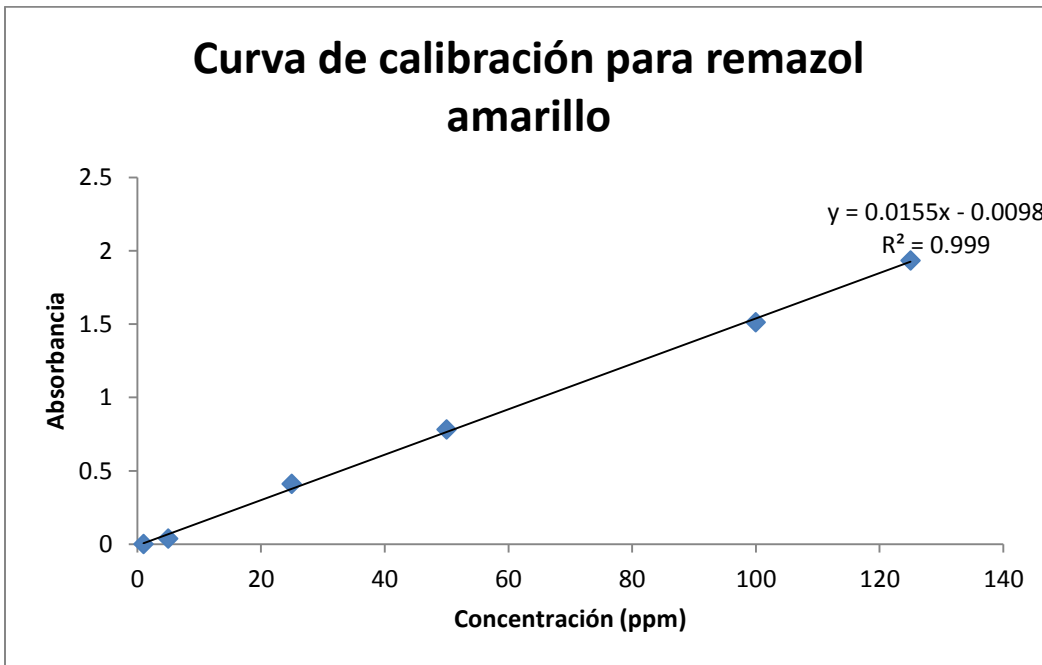
Concentracion ppm	Adsorbancia
0	0
0.1	0.03
0.5	0.076
2	0.231
5	0.601
10	1.18
25	2.648

$$x = Y / (0.1081)$$
$$r^2 = 0.9969$$



ANEXO 2

Concentración [mg/L]	Absorbancia
1	0.0007
5	0.039
25	0.4109
50	0.782
100	1.5126
125	1.9332



ANEXO 3

	Adsorción	El adsorbente más comúnmente empleado para remover color, es el carbón activado. La eficiencia de este método depende del tipo de carbón que se emplea y de las características del efluente a tratar.
--	------------------	--

		flóculos sedimentables (Barun, 2013).
	Oxidación Avanzada.	Este método es el más comúnmente usado para la decoloración por medios químicos, debido a su fácil aplicación. El agente oxidante más comúnmente empleado es el peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂). Este agente para ser activado necesita algunos métodos, como luz ultravioleta (Raghavacharya, 2010).
	Oxidación por ozono.	El proceso químico puede degradar rápidamente compuestos recalcitrantes, principalmente colorantes. Esto puede ocurrir por 2 mecanismos un ataque directo por moléculas de ozono en el centro nucleófilo y/o un mecanismo indirecto (vía especies radicales) a través de la substracción de hidrógeno, transferencia de un electrón o adición de un radical (Xu, 2009).

Tratamientos	Biotratamiento de origen fúngico	La decoloración de efluentes mediada por hongos pueden ser clasificada en dos tipos de acuerdo a su estado de vida; células vivas que biodegradan y absorben colorantes y las células muertas (biomasa fangal) que absorben colorantes. ((Can, 2003).
--------------	---	---

biológicos	Biodegradación por microorganismos.	Un gran número de bacterias reducen los enlaces azo de los colorantes textiles (Díaz <i>et al.</i> , 2013), la decoloración puede llevarse a cabo de manera aerobia o anaeróbica, dependiendo del tipo de bacteria que lo lleve a cabo, puede ser estimulada por la adición de inductores como el CaCl ₂ , o co-sustratos como la glucosa (Cortazar <i>et al.</i> , 2012)
	Métodos enzimáticos	Las células vivas se consideran como un reactor de decoloración en miniatura. Esta decoloración puede ser resultado de la retención física del colorante en la biomasa o de la transformación bioquímica del colorante a través del metabolismo (Cortazar <i>et al.</i> , 2012).