

DESCONTAMINACIÓN DE LIXIVIADOS PRETRATADOS, POR
ELECTRODOSIFICACIÓN Y FLOCULACIÓN, APLICANDO OXIDACIÓN
FOTOFENTON

LEIDY CAROLINA FRANCO MONTOYA

LAURA MARCELA GUIFFO CARDONA

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

CALI

2012

DESCONTAMINACIÓN DE LIXIVIADOS PRETRATADOS, POR
ELECTRODOSIFICACIÓN Y FLOCULACIÓN, APLICANDO OXIDACIÓN
FOTOFENTON

LEIDY CAROLINA FRANCO MONTOYA

LAURA MARCELA GUIFFO CARDONA

TRABAJO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

DIRECTORES

Ph.D. FIDERMAN MACHUCA MARTÍNEZ

ING. DAYANA DONEYYS VICTORIA

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

CALI

2012

CONTENIDO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS	vii
RESUMEN.....	viii
 INTRODUCCIÓN	 9
 1 ANTECEDENTES	 11
 2 OBJETIVOS	 13
2.1 Objetivo general.	13
2.2Objetivos específicos.	13
 3 MARCO CONCEPTUAL	 14
3.1 Lixiviados.	14
3.2 Electrodoosificación (ED).	15
3.3 Floculación	17
3.4 Procesos avanzados de oxidación (PAO).	17
3.5 Fotofenton y procesos de oxidación con hierro.	18
3.6 Neutralización de cargas.....	19
3.7 Variables que influyen en el proceso fotofenton.	20
 4 METODOLOGÍA	 22
4.1 Elección del rango de operación.	22
4.2Montaje y diseño del equipo de reacción.	23
4.2.1 Uso de lámparas y captadores parabólicos compuestos (CPC).	23
4.2.2 Agitación.	24
4.3Caracterización del efluente de electrodoosificación y floculación.	25

4.4 Filtración.....	27
4.5 Proceso experimental.....	27
4.5.1 Pruebas preliminares.....	27
4.5.2 Pruebas finales.....	28
4.6Caracterización final.....	29
 5 RESULTADOS Y ANÁLISIS	 30
5.1 Pruebas preliminares.....	30
5.1.1Tiempo de tratamiento.	30
5.2 Pruebas finales.....	31
5.2.1Comportamiento de COD.	31
5.2.2Concentración de amonio.....	33
5.2.3Comportamiento del color.....	36
5.2.4Comportamiento de DQO.	37
5.2.5Comportamiento de la turbiedad.	39
5.2.6Prueba DBO₅.	41
5.3 Costos de insumos.	42
 6 CONCLUSIÓN	 44
 7 REFERENCIAS	 45

AGRADECIMIENTOS

A nuestros padres y hermanos quienes nos han apoyado incondicionalmente durante todas las instancias de la vida.

A DayanaDonneys, por su constante acompañamiento y por compartir sus conocimientos para hacer realidad este trabajo de grado.

A Nilson Marriaga, por la confianza depositada, por su colaboración en el desarrollo de la experimentación y por los aportes realizados para la construcción del documento final.

A Fiderman Machuca, por su apoyo incondicional en el desarrollo de este trabajo de grado.

A Gloria Lasso y NhoraSuaterna, por su colaboración en el Laboratorio de Investigaciones de Ingeniería Química.

A nuestros amigos, por acompañarnos en este camino.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Celda de electrodosificación [Larue et al, 2003]	16
Figura 2. Presencia de complejos de hierro en un medio acuoso ácido. [Gallard et al, 1998]	19
Figura 3. Reactor con CPC para fotofenton	23
Figura 4. Modelo del CPC del sistema de reacción	24
Figura 5. Diagrama de bloques de tratamiento de efluente de electrodosificación y floculación.....	27
Figura 6. Reducción de COD contra pH	32
Figura 7. Concentración residual de amonio contra pH inicial.....	33
Figura 8. Transformación del nitrógeno presente en lixiviados [Shalini et al, 2012]	34
Figura 9. Comportamiento de la concentración de amonio para las diferentes relaciones de H_2O_2/Fe^{2+}	35
Figura 10. Reducción de color contra pH inicial	36
Figura 11. Reducción de DQO contra pH inicial	38
Figura 12. Relación entre turbiedad inicial y final a los diferentes niveles de pH y relación H_2O_2/Fe^{2+}	40

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características típicas de los lixiviados de rellenos sanitarios [Giraldo, 2001].....	15
Tabla 2. Factores y niveles del diseño experimental planteado	29
Tabla 3. Resultados de la caracterización del lixiviado pretratado.....	30
Tabla 4. Concentración de H_2O_2 respecto al tiempo.....	31
Tabla 5. Costo de insumos para el tratamiento. [ICIS, consultado en agosto de 2012] para las condiciones de pH 4 y relación peróxido de hidrógeno/ hierro (II) de 9.....	43

RESUMEN

Los lixiviados generan una problemática ambiental severa, debido a que podrían contaminar el suelo y las fuentes hídricas. Para minimizar los efectos, los lixiviados deben ser recogidos y posteriormente tratados para poder verterse en algún cuerpo hídrico de acuerdo a las normas de vertimiento, de cada país.

En el estudio se evaluó el comportamiento del proceso fotofenton con radiación ultravioleta, aplicado a una muestra del lixiviado producido en el Relleno Sanitario Presidente (Buga, Valle del Cauca), pretratado por electrodosificación y floculación. El efecto de las variables pH inicial y relación peróxido de hidrógeno-hierro(II) ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) fue estudiado con el objetivo de determinar la capacidad de eliminación de parámetros contaminantes como carga orgánica representada como demanda química de oxígeno (DQO), contenido de carbono orgánico disuelto (COD), color, turbiedad, nitrógeno amoniacal y demanda biológica de oxígeno (DBO_5).

Se encontró que bajo las condiciones: pH 4 y relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 9, se lograron reducciones de 49% en COD, 41% en DQO, 81% en color, 33 % en DBO_5 y 53% turbiedad.

INTRODUCCIÓN

El crecimiento industrial y comercial en muchos países, junto con el aumento poblacional mundial, se han visto acompañados por un rápido incremento en la producción de residuos sólidos municipales e industriales. Los rellenos sanitarios, son hoy en día la forma más común para la eliminación de estos residuos [Wiszniewski et al, 2006]. A pesar de sus ventajas, los rellenos sanitarios producen lixiviados; líquidos oscuros que contienen sustancias húmicas, amonios y metales pesados, sustancias que por su alta toxicidad son potencialmente contaminantes para el suelo y las aguas tanto superficiales como subterráneas [Atmaca, 2009].

Los procesos típicos para descontaminar las aguas residuales son físicos, biológicos y químicos. Todos estos tipos de tratamientos pueden ser usados separados o combinados para mejorar la eficiencia global de eliminación de contaminantes. La elección de un sistema debe ser considerada por diferentes factores como los costos, eficiencias y la complejidad de la planta [Herney-Ramírez et al, 2010].

Para el tratamiento de aguas residuales y lixiviados se han evaluado diversos métodos como los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), que son altamente competentes en la eliminación de contaminantes orgánicos no tratables mediante técnicas convencionales debido a la alta estabilidad química.

Los altos volúmenes de producción diaria de lixiviados en rellenos sanitarios y la problemática que emerge en su manejo, ha creado la necesidad de la búsqueda de una ruta tecnológica para mitigar la contaminación que generan. Es por esto que en el proyecto “Uso combinado de electrodosificación, floculación y oxidación avanzada para el tratamiento de lixiviados” [Sanabria et al, 2010] de la convocatoria interna para conformar una banco de proyectos estratégicos regionales, se planteó tratar lixiviado del relleno sanitario “Presidente” por vía electroquímica y complementarlo con un tratamiento de oxidación avanzada.

El proceso de electrodosificación y floculación estuvo a cargo de un estudiante de maestría en ingeniería química y como postratamiento se eligieron dos PAOs, ozonización y fotofenton, a cargo de estudiantes de pregrado de ingeniería química. De acuerdo a lo que se planteó en la convocatoria interna, este proyecto de grado se encargó de la evaluación del proceso fotofenton al lixiviado previamente tratado por electrodosificación y floculación.

1 ANTECEDENTES

Desde hace algunos años se han planteado diferentes tipos de procesos y rutas tecnológicas que pretenden llegar a un tratamiento exitoso para los lixiviados con un bajo costo de operación y mantenimiento; es por esto que los tratamientos biológicos son usualmente preferidos a los tratamientos fisicoquímicos, en la eliminación de gran parte de los contaminantes que poseen los lixiviados [López et al, 2004].

Se ha reportado que los procesos biológicos en lixiviados jóvenes (de alta biodegradabilidad) presentan una alta eficiencia en la eliminación de DBO, pero muy baja en lo que respecta a la degradación de materia orgánica de alto peso molecular y decoloración [Atmaca, 2009] y en los lixiviados maduros (de biodegradabilidad baja) es aún más ineficiente, debido a la alta presencia de compuestos refractarios [Hermosilla et al, 2009]. Esto llevó a la búsqueda de una nueva ruta, de donde aparecieron los PAO, que han logrado buenos resultados en la eliminación del color, reducción de carga orgánica contaminante, biodegradabilidad de una pequeña parte de las sustancias recalcitrantes [Cortez et al, 2011] y eliminación de una amplia variedad de compuestos refractarios [Hermosilla et al, 2009].

Buscando mayores eficiencias, la ruta tecnológica que se sigue actualmente, está utilizando un PAO como pretratamiento, para luego complementarse con un proceso biológico [Hermosilla et al, 2009; Vilar et al 2010; Cortez et al 2011]. En un estudio realizado a un lixiviado de Portugal, la DQO disminuyó un 60% aplicando fotofenton solar a pH entre 2,6 y 2,9 con un exceso de 500ppm de H_2O_2 , el tratamiento se complementa aplicando métodos biológicos [Vilar et al, 2010]. Para un lixiviado de Madrid, se realiza la optimización de procesos fenton y fotofenton donde con un pH de 2,5 y usando los reactivos de manera dosificada, obtiene una disminución del 80% en la DQO en una muestra joven y 70% en una muestra madura con el método fenton tradicional; el aumento de estas eficiencias agregando la luz ultravioleta no fue significativo [Hermosilla et al, 2009].

En general, los estudios más recientes aplican el proceso fotofenton directamente sobre el agua a tratar y la disminución de la DQO se encuentran alrededor del 70%. En los estudios comparativos se muestra que el fotofenton implica menos costos que otros métodos de oxidación avanzada, como la ozonización, fotocátalisis con dióxido de titanio [Bauer, 1997] y fenton tradicional [Hermosilla et al, 2009], sin embargo no se muestra una diferencia significativa en la disminución de DQO ante procesos como el fenton tradicional a pesar del uso de luz ultravioleta [Hermosilla et al, 2009].

Por otro lado, en un estudio de electrodisolución y floculación aplicado a vinazas se logró una eliminación de sólidos totales del 73% y se consiguió disminuir la DQO desde un valor inicial de 125,000 ppm hasta 67,500 ppm (54% de reducción). Además, se redujo la turbiedad en un 96% y el carbono orgánico total (COT) en 87.5% [Cardona, 2010]. Este proceso denominado ElectroFlox, está siendo aplicado en el momento por el grupo de investigación en Procesos Avanzados de Oxidación Biológicos y Químicos (GAOX) de la Universidad del Valle, al tratamiento de lixiviados y otras aguas residuales.

Recientemente se realizó un estudio con un lixiviado maduro usando coagulación-floculación complementado con fotofenton en un reactor con captadores parabólicos compuestos (CPC) y usando una relación molar de 114 de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$; se obtuvieron disminuciones globales de 56% en DQO y 95% en COT [Vedrenne et al, 2012].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo general.

Evaluar la capacidad de descontaminación, en términos de materia orgánica, turbiedad y color, de la oxidación fofofenton en lixiviados pretratados por electrodosificación y floculación.

2.2 Objetivos específicos.

- Establecer los rangos de operación
- Estudiar el efecto del pH y la relación peróxido-hierro ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) en la eliminación de DQO, COD, turbiedad y color.
- Evaluar la biodegradabilidad (DBO_5/DQO) a las muestras que presenten mayor eliminación de DQO, COT, turbiedad y color.

3 MARCO CONCEPTUAL

3.1 Lixiviados.

Son aguas complejas con alto contenido de materia orgánica, nitrógeno amoniacal, metales pesados y compuestos recalcitrantes. Los lixiviados causan problemas ambientales severos, especialmente en el suelo, en aguas superficiales y subterráneas [Umar et al, 2010; Hermosilla et al, 2009].

Las características de los lixiviados, cambian con el paso del tiempo, al igual que con el tipo de relleno sanitario del cual provienen. En las caracterizaciones que se realizan en diferentes estudios, se obtiene como resultado común, contenido de materia orgánica, agentes patógenos, metales pesados, nitrógeno y fósforo, indicando cuáles son los parámetros más relevantes a eliminar [Giraldo, 2001].

Dependiendo del tiempo y el parámetro de biodegradabilidad, los lixiviados se consideran como jóvenes o maduros, los cuales tienen en proporciones altas o bajas, la materia orgánica y las otras características mencionadas anteriormente (Tabla 1) [Giraldo, 2001].

Los lixiviados son considerados como jóvenes en el caso de tener una biodegradabilidad (DBO_5/DQO) $> 0,6$ que en tiempo es equivalente a que sea menor de uno o dos años. Si el lixiviado tiene una biodegradabilidad (DBO_5/DQO) $< 0,3$ es considerado como maduro, o de un tiempo mayor de 10 años [Calace et al, 2001; Tchobanoglous & Kreith, 2002].

De estos factores presentados en la Tabla 1, depende la selección del tipo de tecnología a aplicar para la descontaminación de los lixiviados, ya que se debe tener en cuenta que no todas las tecnologías funcionan a pH bajos, o que se presentan interferencias por los altos o bajos valores de DBO con los metales pesados o la aparición de espumas por aireación debido a la presencia de detergentes [Giraldo, 2001].

Tabla 1. Características típicas de los lixiviados de rellenos sanitarios [Giraldo, 2001]

Característica	Lixiviado joven	Lixiviado maduro
DBO	Muy alto	Bajo
DQO	Muy alto	Alto
Amoniaco	Muy alto	Alto
Fósforo	Usualmente deficiente	Suficiente
pH	Muy bajo	Bajo
Detergentes	Muy altos	Bajos
Sales disueltas	Muy altos	Bajas (relativamente)
Agentes incrustantes (Fe, Ca, Mg)	Muy altos	Bajos
Metales pesados	Muy altos	Bajos

Dependiendo del tipo de elementos que se puedan eliminar o las características finales que se obtengan después del tratamiento, las tecnologías probadas se pueden clasificar y determinar qué tipos sirven para disminuir un aspecto u otro a las condiciones de cada lixiviado [Giraldo, 2001]. Es decir, que hasta el momento no se ha encontrado un tratamiento o una ruta tecnológica que permita la eliminación de todos los parámetros contaminantes, por lo que se debe elegir un alcance específico para el tratamiento que se desea probar.

3.2 Electrodeposición (ED).

En la coagulación química convencional se agregan cationes metálicos en forma de sales inorgánicas solubles a la suspensión (agua residual o efluente acuoso) y se adiciona NaOH como modificador alcalino de pH. Usualmente se utiliza sulfato de aluminio, cloruro férrico o policloruro de aluminio, formando complejos metálicos que se adhieren a las partículas coloidales para luego precipitarlas como flocúlos [Sanabria et al, 2010].

En la electrodosificación se generan *in situ* los cationes, por medio de la electrodisolución (ED) de ánodos de sacrificio en medio ácido, usualmente de hierro o de aluminio (Figura 1) y simultáneamente se generan iones OH^- que no alcanzan a modificar significativamente el pH debido a que el proceso opera a bajas densidades de corriente (menos de 1 mA/cm^2) en contraste con lo que se realiza en la electrocoagulación. Para evitar la pasivación de los electrodos se utiliza corriente directa con cambio de polaridad en cortos períodos de tiempo.

El proceso ED involucra las siguientes etapas sucesivas [Yousuf et al, 2001; Mollah et al, 2004]:

- Desprendimiento de los iones metálicos (cationes) del ánodo de sacrificio debido al paso de la corriente eléctrica (oxidación).
- Los cationes reaccionan con los iones hidróxido OH^- presentes en el agua o que se forman en el cátodo durante la electrolisis de ésta, para formar complejos metálicos cargados. Varios tipos de complejos metálicos pueden formarse (óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos) dependiendo del pH de la suspensión, con lo que estos complejos pueden presentar varias posibilidades de carga y diversidad de pesos moleculares.

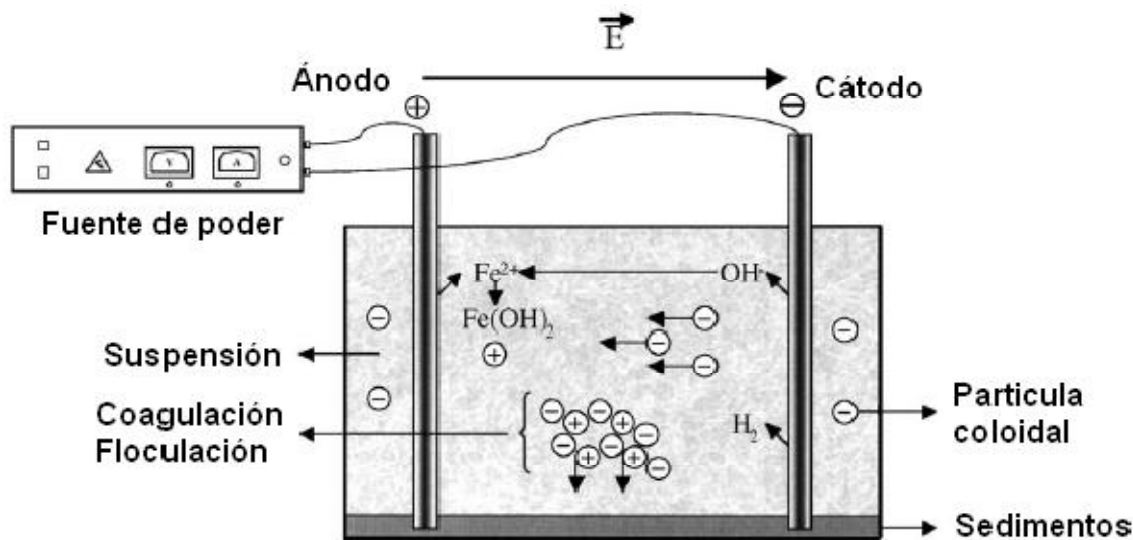


Figura 1. Celda de electrodosificación [Larue et al, 2003]

Otras reacciones fisicoquímicas que pueden ocurrir durante la ED son:

- Reducción catódica de impurezas presentes en la suspensión.
- Migración electroforética de iones en solución.
- Reducción de iones metálicos en el cátodo.

3.3Floculación.

Una vez se ha dosificado la carga catiónica requerida se incrementa el pH de la suspensión adicionando cal, en consecuencia, se genera una masa envolvente conformada por complejos metálicos (óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos metálicos) que atrapan y arrastran las partículas coloidales presentes en el medio por adsorción o por neutralización de cargas.

Se ha evidenciado que cuando el aporte de los fenómenos de adsorción es más significativo no es necesario alcanzar una carga neta cero para que ocurra la floculación [Xiao et al, 2009]. De esta manera se obtiene una mejora en la efectividad atribuida en su mayoría al mecanismo de barrido ocasionado por los complejos de hidróxido metálico formados [Larueet al, 2003; Xiao et al, 2009].

3.4Procesos avanzados de oxidación (PAO).

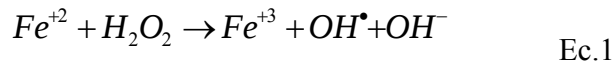
Están definidos como los procesos de oxidación que generan radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) suficientes para influir en el tratamiento de aguas o degradación de algunos compuestos, teniendo en cuenta que los radicales ($\text{OH}\bullet$) son agentes altamente oxidantes [López et al 2004; Hermosilla et al 2009].

Dentro de las ventajas más atractivas de los PAO se encuentran la posibilidad de mineralización completa de algunos contaminantes, oxidación a bajas concentraciones de reactivos, la generación de productos menos contaminantes que los hacen más amigables al medio ambiente, la mejora en las propiedades organolépticas del agua tratada y el bajo consumo de energía, en comparación con otros métodos. Estos procesos utilizan las

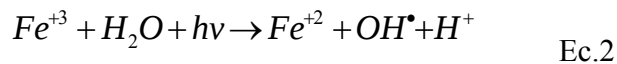
reacciones químicas, los haces de electrones, impulsos de luz ultravioleta o ultrasonidos [Herney-Ramírez et al, 2010].

3.5 Fotofenton y procesos de oxidación con hierro.

Es la degradación sensibilizada por rayos ultravioleta que usa el reactivo fenton conformado por peróxido de hidrógeno y hierro ferroso, a través de los cuales se generan radicales hidroxilo que permiten la oxidación de sustancias orgánicas [Hermosilla et al, 2009]. Las dos reacciones principales que dominan este proceso se muestran en las (Ec.1) y (Ec.2) [Herney-Ramírez et al, 2010]:



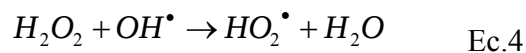
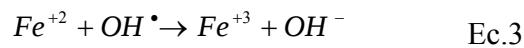
En la cual se producen los radicales hidroxilo y se oxida el hierro (II) a hierro (III).



En este caso se generan radicales hidroxilo y se reduce el hierro (III) a hierro (II), presentando ventajas, ya que el uso del reactivo Fe^{2+} estará en menores proporciones debido a la mencionada reducción.

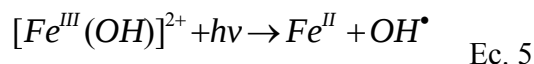
Las reacciones fenton no siempre conllevan a la mineralización, debido a que los radicales $OH^{\bullet}$ pueden reaccionar con otras especies y además, se presenta la formación de complejos de Fe^{3+} que son muy estables y limitan la oxidación [Litter, 2005]

Cuando hay exceso de reactivos se pueden presentar las reacciones mostradas en la Ec.3 y Ec.4, debido a que se consumen los radicales requeridos para la oxidación [Herney-Ramírez, 2010].



Las diferentes especies del Fe(III) también pueden usarse en proceso de oxidación para tratamientos de aguas. Recientemente se han estudiado los complejos de Fe(III) y su

relación con la degradación de compuestos orgánicos. Los hidroxicomplejos de Fe(III) se reducen a Fe(II) bajo el efecto de los rayos UV y el Fe(II) se oxida nuevamente con el oxígeno disuelto dando paso a un ciclo de reducción-oxidación del hierro. La especie dominante en un pH entre 2.5 y 5 es el $[\text{Fe(III)(OH)}]^{2+}$ lo que permite que se lleve a cabo la reacción presentada en la Ecuación 5.



Este tipo de tratamiento tiene como ventaja que sólo necesita de la adición de hierro a bajas concentraciones (5-15ppm).

3.6 Neutralización de cargas.

A pH ácido se pueden presentar complejos de hierro que tienen cargas positivas (, ,) [Gallard et al, 1998] que neutralizan las cargas negativas de la materia orgánica y hace que se genere un precipitado. La presencia de estos complejos de hierro es dependiente del pH. Para un medio acuoso ácido, se puede ver representado por la Figura 2, donde se muestra que los complejos de más alto peso molecular predominan a mayores valores de pH.

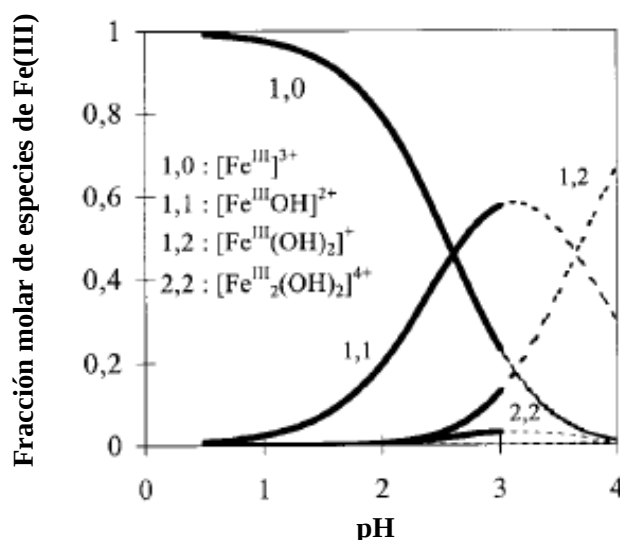


Figura 2. Presencia de complejos de hierro en un medio acuoso ácido. [Gallard et al, 1998]

La formación de estos complejos con el peróxido de hidrógeno limita el efecto fotofenton debido a que los reactivos realizan una reacción diferente a las indicadas en las Ecuaciones 1 y 2, pero contribuyen a la neutralización de la materia orgánica presente en el medio.

3.7 Variables que influyen en el proceso fotofenton.

- pH. Es uno de los factores que limita más el proceso fotofenton, debido a la aparición de diferentes especies de hierro y la descomposición de peróxido de hidrógeno [Zhang et al, 2005]. La eficiencia de la reacción fenton está basada principalmente en que el pH se encuentre en un rango ácido para favorecer la oxidación.

Cuando el pH es mayor a 4 se empieza a descomponer el peróxido y no producen radicales $\text{OH}^\bullet$ [Zhang et al, 2005] y además aparecen especies precipitadas de hierro como hidróxidos férricos [Vedrenne et al, 2012]. En el fotofenton la tasa de fotoregeneración del Fe^{2+} es altamente dependiente del pH y el óptimo se encuentra entre 2,5 y 3,5 de acuerdo a estudios [Hermosilla et al, 2009].

- Temperatura. En la reacción fotofenton la temperatura no debe ser menor a 8.3°C pues presenta una cinética más lenta [Deng et al, 2006], afectando la eficiencia. Por otra parte, la temperatura mayor a 50°C afecta la eliminación de la DQO pues ocurre la descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua [Scheunemann, 2005], además, la reacción fenton es exotérmica por lo que se considera que los valores más apropiados deben ser entre 20°C y 30°C [Hermosilla et al, 2009].

- Relación. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. En la reacción fenton, la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ es muy importante en términos de costos y eficiencias de eliminación del proceso. Exceso o defecto de uno de los dos reactivos hace que ocurra un barrido de reacciones paralelas, lo cual se debe evitar [Lopez et al, 2004]. Como lo muestran las Ecuaciones 3 y 4.

- Concentración inicial de H_2O_2 . A pesar de que la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de peróxido de hidrógeno (debido a la mayor producción de radicales hidroxilo), el exceso de H_2O_2 puede causar la descomposición del mismo [Pey, 2008].
- Cantidad de sal de hierro. El exceso de hierro en el efluente puede ocasionar turbiedad, lo que dificulta la incidencia de los rayos UV usados en el proceso fotofenton. Se debe encontrar una concentración dependiendo la naturaleza del agua a tratar que favorezca la velocidad de reacción, pero no genere turbiedad indeseada [Pey, 2008].

4 METODOLOGÍA

De acuerdo con lo que se planteó en el proyecto “Uso combinado de electrodosificación, floculación y oxidación avanzada para el tratamiento de lixiviados” [Sanabria et al, 2010], este proyecto de grado se encargó de la evaluación del proceso fotofenton en lixiviado pretratado por electrodosificación y floculación. Se contó con las instalaciones de los laboratorios de la escuela de ingeniería química y sanitaria de la Universidad del Valle para hacer las pruebas experimentales y analíticas necesarias.

4.1 Elección del rango de operación.

La elección del rango de operación de las variables que se estudiaron (pH y relación peróxido hierro) se basó principalmente en revisión bibliográfica. Las reacciones involucradas en el proceso de fotofenton, son favorecidas en un rango ácido pues a pH mayor de 4, la sal de hierro empieza a precipitarse y el peróxido de hidrógeno tiende a descomponerse, además a pH muy bajos, el efecto del H^+ sobre el $OH\cdot$ se hace más predominante [Deng, 2006]. Por tanto, se realiza una elección teórica del rango de operación que comprende desde 2 a 4 en pH inicial.

Por su parte, en la relación peróxido de hidrógeno/hierro (II) indica que a relaciones mayores de 4 veces molar las reducciones de DQO Y COT no presentan cambios significativos [Hermosila et al, 2009], sin embargo se decidió tomar valores por encima de este, con el fin de evaluar el comportamiento a relaciones más altas de peróxido/hierro(II), tomando como niveles 3, 6 y 9 molar. Para encontrar el efecto del pH y relaciones peróxido-hierro que se eligieron, se hizo seguimiento al comportamiento de las variables de respuesta DQO, COD, turbidez, color y concentración de nitrógeno amoniacal.

4.2 Montaje y diseño del equipo de reacción.

Fue necesario elegir un equipo de reacción que permitiera tratar bajos volúmenes de muestra, debido a que la cantidad del efluente proveniente del pretratamiento de electrodosificación y floculación se compartió con el proyecto paralelo de ozonización, para lograr que los resultados finales de cada proyecto fueran comparativos. Esta situación limitó la cantidad de muestra experimental disponible y determinó los volúmenes máximos a tratar por prueba, en este caso 30 mL.

El equipo de reacción (Figura 3) se diseñó de tal forma que en una sola corrida experimental se pudiera realizar la prueba con su respectiva réplica, para poder garantizar que se realizaron a las mismas condiciones y que los resultados son comparables, además con esto se minimizó el error experimental que ocasiona la constante descomposición del lixiviado. En el equipo de reacción se utilizaron captadores parabólicos compuestos (CPC) para provocar la incidencia de la luz en todo el sistema.



Figura 3. Reactor con CPC para fotofenton

4.2.1 Uso de lámparas y captadores parabólicos compuestos (CPC). Se consideró usar luz artificial para facilitar el tratamiento del limitado volumen de muestra, además se

tomaron en cuenta diferentes estudios que comparan el efecto del tratamiento fotofenton con luz solar y artificial. Entre estos se destacan el estudio para la eliminación de sustancias tóxicas como el fenol de las aguas, donde realizaron comparaciones entre el uso de fotofenton con luz solar y con luz artificial, obteniendo mejores eficiencias con luz artificial a una longitud de onda de 254nm [Kavitha, 2004].

Los CPC son captadores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor cilíndrico [Blanco-Galvez, 2005]. El cálculo para el diseño del CPC, se realizó mediante el CPCModeling Software [Colina-Marquez, 2010], como lo muestra la Figura 4.

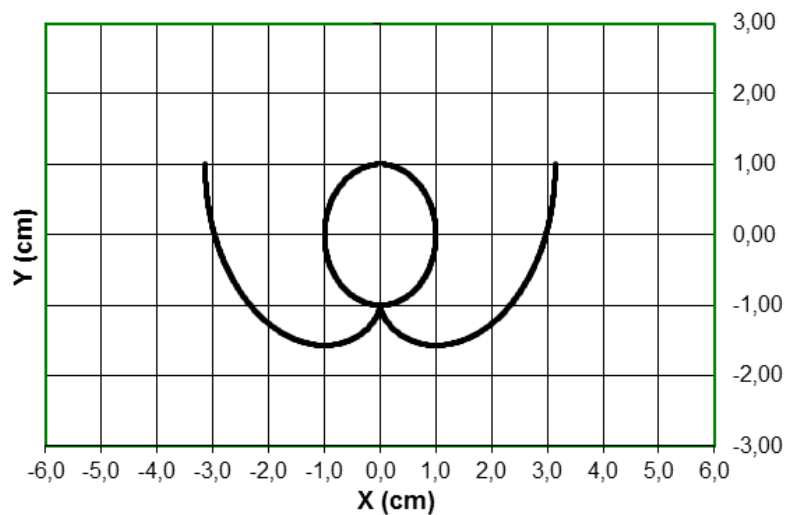


Figura 4. Modelo del CPC del sistema de reacción

4.2.2 Agitación. Se usó un agitador a baja velocidad (60rpm), para evitar la descomposición del H_2O_2 y promover la homogenización de la muestra, así como la distribución de las zonas de fluido que reciben la luz directa y la reflejada por los colectores.

4.3 Caracterización del efluente de electrodosificación y floculación.

Se utilizó lixiviado proveniente del relleno sanitario Presidente, que alberga los desechos domésticos de la ciudad de Buga y sus alrededores, previamente tratado por electrodosificación y floculación. El efluente de este proceso se caracterizó midiendo la concentración de hierro (II) en la muestra, DQO, COD, color, turbiedad, DBO₅, concentración de nitrógeno amoniacal y pH.

- Medida de Fe²⁺ inicial. El hierro contenido en el efluente de la electrodosificación y floculación, se determinó por colorimetría [APHA, AWWA & WEF, 2005]. En esta prueba, se forma un complejo rojo-naranja al usar fenantrolina. La medición final se realiza a una longitud de onda de 510 nm en el espectrofotómetro UV-1800 Shimadzu.
- Determinación de DQO. Para medir la demanda química de oxígeno (DQO) se utilizó el método colorimétrico en reflujo cerrado [APHA, AWWA & WEF, 2005]. Se utilizó un espectrofotómetro HACH® COD Reactor, a una longitud de onda de 420 nm. Fue necesario diluir la muestra con agua destilada (0,1:1 v/v), para que los valores medidos se ajustaran a los de la curva patrón hecha por el grupo de investigación GAOX.
- Determinación de COD. El carbono orgánico total (COT) se determinó por el método de combustión a alta temperatura [APHA, AWWA & WEF, 2005] mediante el equipo TOC-VCPH SHIMADZU®. Como el procedimiento exige la filtración de la muestra a través de membrana de 0.45 µm (se utilizaron membranas de fibra de vidrio), se eliminan partículas de materia orgánica, entonces se considera que el dato no representa realmente el COT sino el carbono orgánico disuelto (COD). Para el análisis se diluyeron las muestras en agua mili-Q (1:100 v/v).
- Medidas de turbiedad. Se usó el equipo HACH® 2100N [APHA, AWWA & WEF, 2005], de un rango de 0-4000 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbiedad), se tomaron 30 mL por muestra.

- Determinación de color. Se usó el espectrofotómetro UV-1800 Shimadzu® a una longitud de onda de 340nm[APHA, AWWA & WEF, 2005].
- Determinación de nitrógeno amoniacal. Las medidas se realizaron mediante el kit para amonios Spectroquant®. Fue necesario diluir las muestras con agua destilada (0,1:100 v/v), pues el kit solo es aceptable para un rango de concentración de nitrógeno amoniacal de 0,05-3 mg/L.
- Medición de DBO₅. Para determinar la demanda biológica de oxígeno se utilizó el método respirométrico[APHA, AWWA & WEF, 2005], mediante el uso del equipo OxiTop®. Para el montaje de la muestra en el respirómetro fue necesario seguir pasos adicionales a los del procedimiento típico:
 - Para que la muestra fuera representativa en la composición del lixiviado, fue necesario homogenizarlo. Para esto, el lixiviado se agitó vigorosamente durante 5 minutos antes de tomar la alícuota que se sometió a la prueba de DBO₅. Como la muestra estaba refrigerada a 4 °C, fue necesario dejarla que su temperatura ascendiera hasta 20 °C ± 3 °C.
 - Cuando alcanzó esta temperatura se usó hidróxido de sodio (NaOH) para ajustar el pH de la muestra en 7 (el rango aceptable para este procedimiento va de 6,5 a 7,5).
 - La interferencia que representa la demanda de nitrógeno en los lixiviados, se controló utilizando alitioúrea (ATU) como inhibidor. Se usó una concentración de 1 ml de solución de ATU por litro de muestra.

El cálculo del volumen de muestra se realizó a partir de las indicaciones del OxiTop®. Se asumió que el valor de la DBO se encontraba entre el 20%, 50% y 80% del valor de la DQO y para cada valor estimado de DBO se leyó en el manual del equipo cual era el volumen indicado de muestra.

4.4 Filtración.

El aumento de eficiencia en la aplicación de fotofenton respecto a fenton tradicional en lixiviados no siempre es significativa [Hermosilla et al, 2009], esto se debe a que la turbiedad propia del lixiviado no permite que el hierro absorba la luz para realizar la regeneración. Es por esto, que inicialmente se filtra el lixiviado, con una membrana de fibra de vidrio de 0,45 μm , para eliminar gran parte de la turbiedad y así, permitir que la luz pueda ser absorbida y se mejore la eficiencia en el proceso de oxidación. El proceso constó entonces de dos fases: filtración y oxidación (Figura 5).

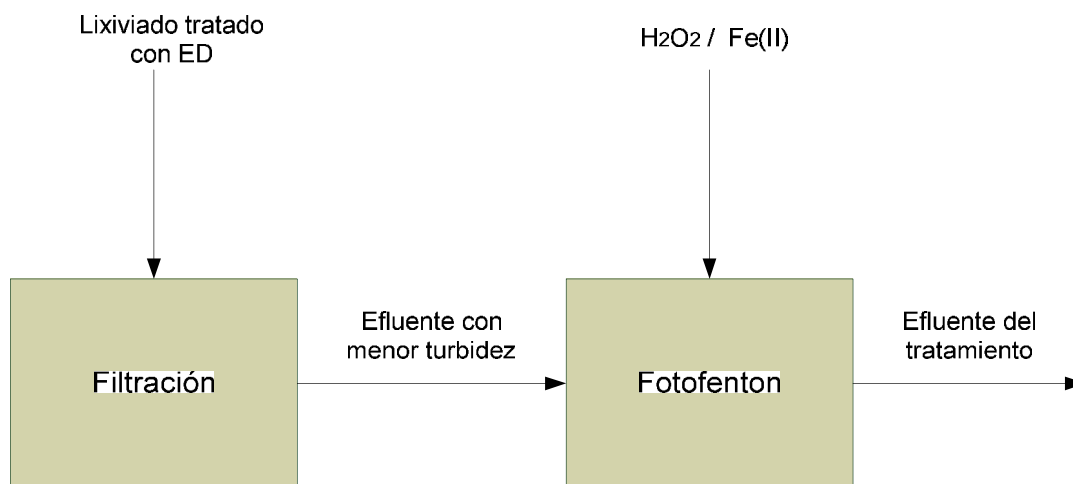


Figura 5. Diagrama de bloques de tratamiento de efluente de electrodosificación y floculación

4.5 Proceso experimental.

4.5.1 Pruebas preliminares. La interferencia del H_2O_2 en la medición de DQO llevo a determinar que el tiempo de operación fuera el tiempo de agotamiento del peróxido de hidrógeno. Para hallar este tiempo, se estudió el comportamiento del H_2O_2 a pH 4 y relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 9, debido a que es la máxima concentración considerada en el estudio.

La presencia de H_2O_2 residual se determinó cualitativamente con las tirillas Merckoquant® de peróxido de hidrógeno, que indican colorimétricamente la presencia de H_2O_2 a

concentraciones entre 0 y 25 mg/L, si el peróxido se encuentra en una concentración mayor el color de las tirillas se torna más oscuro pero no permite determinar su valor exacto. Las mediciones se hicieron cada treinta minutos hasta llegar a dos horas y media donde la $[H_2O_2]=0$. Por lo anterior, el tiempo de operación de las corridas experimentales fue de 2,5 horas.

Una vez se realizó la caracterización inicial, se filtró el lixiviado con el fin de eliminar parte de la turbiedad y obtener una mayor incidencia de la luz, para asegurar el efecto fotofenton [Hermosilla et al, 2009]. La evaluación de eliminación de turbiedad del tratamiento, se determina respecto al efluente del filtrado.

4.5.2 Pruebas finales. Para evaluar el efecto de la relación peróxido-hierro, se fijó una concentración inicial de Fe^{2+} de 50 ppm. Para alcanzar esta concentración se utilizó sulfato ferrosoheptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), para evitar su precipitación fue necesario acidificar (pH 4) el lixiviado con ácido sulfúrico antes de agregarlo.

Las pruebas se realizaron con base en un diseño experimental 3^2 con réplica, donde las variables que se estudiaron fueron pH inicial y relación molar (H_2O_2/Fe^{2+}), cada una en tres diferentes niveles como lo muestra la Tabla 2.

Se reguló el pH inicial respectivamente para cada prueba, la adición de H_2O_2 se realizó al inicio debido a que se consiguen los mismos resultados si se realiza inicialmente o en dosificaciones a determinados tiempos [Beltrán de Heredia J et al, 2005]. Todas las pruebas se realizaron con una réplica inmediata.

No fue necesario un control de temperatura, pues el sistema no superó $35^\circ C$ a pesar de que la reacción es exotérmica, esto se justifica porque la carga orgánica contenida en el efluente de electrodosificación y coagulación no era muy grande (ver resultados de caracterización Tabla3), haciendo que las variaciones de temperatura fueran pequeñas (máximo $5^\circ C$).

Tabla 2. Factores y niveles del diseño experimental planteado

pH inicial	Relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$
2	3
	6
	9
3	3
	6
	9
4	3
	6
	9

4.6 Caracterización final.

Al igual que la caracterización inicial, se midieron las variables DQO, COD, color, turbiedad y contenido de nitrógeno amoniacal al efluente del tratamiento, a las diferentes condiciones de las pruebas. La prueba de DBO_5 se realizó a la prueba que presentó mayor reducción en las variables estudiadas, para posteriormente realizar el planteamiento de un nuevo trabajo de grado que permita evaluar la factibilidad de un tratamiento biológico como complemento de la ruta tecnológica realizada en este proyecto.

Se estableció un valor de biodegradabilidad en términos de la relación (DBO_5/DQO), considerando que un lixiviado es biodegradable si esta relación es mayor a 0,6, como fue mencionado en el marco teórico.

5 RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los datos que se obtuvieron en la caracterización del lixiviado previamente tratado por electrodosificación y floculación se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de la caracterización del lixiviado pretratado

Parámetro	Resultado
COD [ppm]	738
DQO [ppm]	2707
DBO ₅ [ppm]	1381
Color [Pt-Co]	1302
Turbiedad [NTU] (sin filtrar)	99
Turbiedad [NTU] (filtrado)	29
pH	9,5
Nitrógeno amoniacal [ppm]	84
Fe ²⁺	24

5.1 Pruebas preliminares.

El objetivo principal de la realización de las pruebas preliminares fue determinar el tiempo general de operación, con el cual se garantizó que a las condiciones planteadas, se agotara completamente el peróxido de hidrógeno que se adicionó para el tratamiento, evitando así el desperdicio del reactivo y la interferencia en las medidas de DQO.

5.1.1 Tiempo de tratamiento. Para evaluar el agotamiento de peróxido, se realizaron cinco pruebas a diferentes tiempos y a iguales condiciones de pH y relación de peróxido-hierro (4 y 9 respectivamente). Las concentraciones de H₂O₂ obtenidas para cada tiempo, se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Concentración de H₂O₂ respecto al tiempo

Tiempo [min]	H ₂ O ₂ [ppm]
30	>25
60	>25
90	10
120	2
150	0

Para garantizar que en los otros niveles de pH inicial (2 y 3) no se fuera a presentar peróxido de hidrógeno residual a este tiempo, se validó a que a los 150 minutos (encontrados del pH 4) la concentración final de peróxido de hidrógeno fuera cero en estos niveles.

Conforme a lo anterior, Cortezet al (2011) reportaron que después de 120 minutos de tratamiento no se presentan cambios significativos en los valores finales de DQO, lo que soporta el tiempo de tratamiento elegido en este estudio.

5.2 Pruebas finales.

Los datos que se tomaron durante el estudio se muestran en el Anexo A de este reporte. A continuación se presentan gráficamente, para cada variable de respuesta, con la discusión correspondiente de los mismos.

5.2.1 Comportamiento de COD.El lixiviado pretratado presentó un COD inicial de 738ppm.La mayor reducción de COD fue del 49%y se presentó a las condiciones más altas estudiadas de pH y relación H₂O₂/Fe²⁺(Figura 6).

Cuando se realiza oxidación fotofenton se espera que los mejores resultados se presenten a pH cercano a 2,8 [Kang et al, 2000], sin embargo en este estudio el pH final de la mejor prueba, en términos de reducción de COD, fue 3,5. Esto puede explicarse porque, además

del efecto fotofenton y contando que se realizó a pH inicial de 4, pudo ocurrir simultáneamente el fenómeno de neutralización de cargas, lo que ayudó en la reducción del contenido de materia orgánica por coagulación.

Como se menciona en el marco teórico, la neutralización de cargas se favorece a valores menos ácidos de pH, pues aparecen las especies de hierro de mayor complejidad que permiten la interacción con la materia orgánica presente en el efluente logrando una eliminación de carbono orgánico disuelto, fenómeno que justifica la suposición hecha anteriormente.

R= relación peróxido-hierro

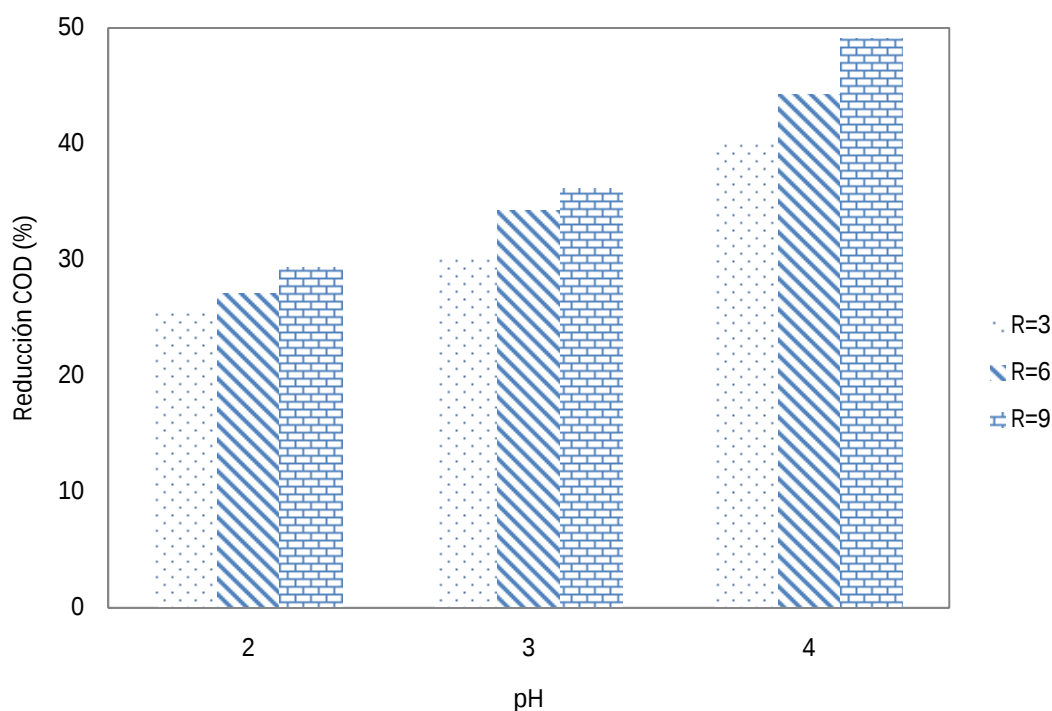
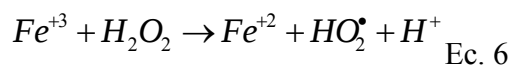


Figura 6. Reducción de COD contra pH

Además, se produjo simultáneamente la oxidación de materia orgánica promovida por el radical $\text{OH}_2\bullet$ que se genera en la reducción del hierro (III) presente en los complejos. Este comportamiento se puede explicar a partir de la siguiente reacción [Gallard et al, 1998]:



Esto explica porque el aumento en la relación H_2O_2/Fe^{2+} ocasionó un aumento en la reducción de COD. Asimismo, la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de peróxido de hidrógeno debido a la mayor producción de radicales $OH_2^{\bullet}$. Lo anterior contrasta con lo reportado por Hermosilla et al (2009) quienes no encontraron cambios significativos en la reducción de DQO y COT a partir de relaciones mayores a 4.

5.2.2 Concentración de amonio. La concentración inicial de amonio en el lixiviado pretratado fue de 84 mg/l y ésta aumentó después de todas las pruebas (Figura 7). Esto indica que el proceso fotofenton no fue apto para la eliminación de nitrógeno amoniacal.

R= relación peróxido-hierro

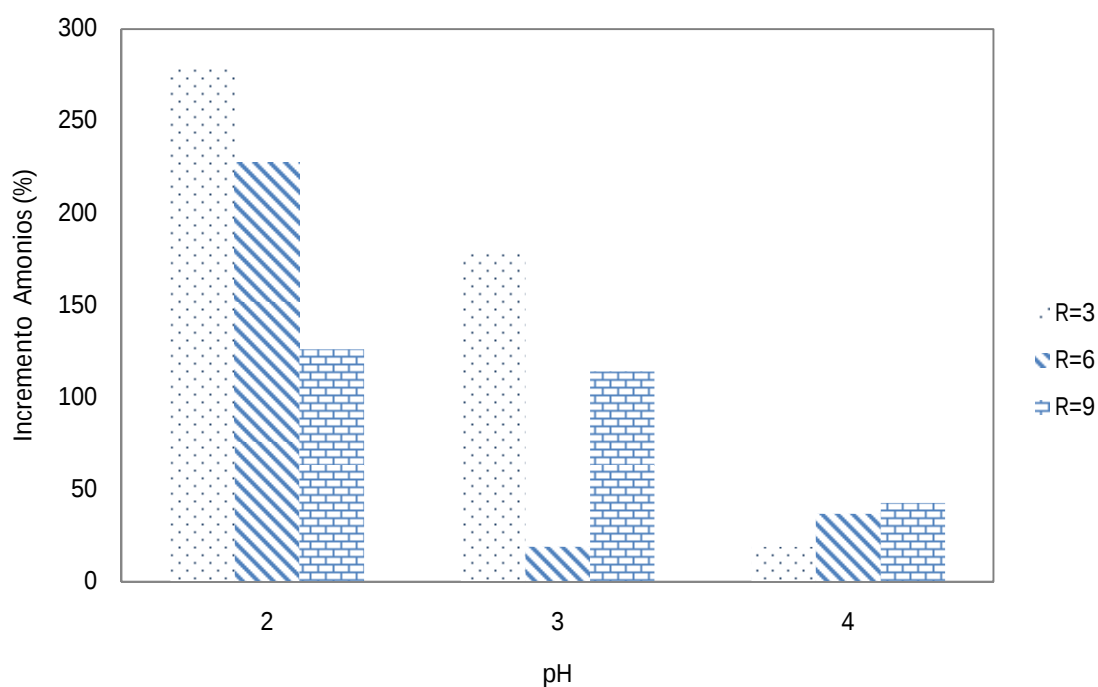
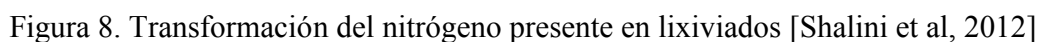


Figura 7. Concentración residual de amonio contra pH inicial

Vedrenne et al (2012) reportaron una reducción de 75.9% para NH_4^+ a una relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 187, una relación demasiado alta en comparación a las condiciones de operación que se ensayaron en este estudio. Sin embargo, esto no se puede afirmar hasta no evaluar el efecto de relaciones más altas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ sobre la concentración de nitrógeno amoniacal en el lixiviado de estudio.



34

amoniaco. Una alta concentración inicial de nitratos durante el tratamiento puede explicar el aumento en la concentración de nitrógeno amoniacal en el lixiviado que se trató vía fotofenton, pues el Fe^{2+} pudo actuar como agente reductor de estos nitratos convirtiéndolos en nitrógeno amoniacal, sin embargo es necesario realizar una caracterización inicial de nitratos en el lixiviado.

En medio ácido el amonio es el producto resultante de la reducción de nitratos (Ecuación 7) [Lacasa et al, 2011].



La Ecuación 7 es el resumen de múltiples reacciones que pueden suceder, indica una ruta general más no obligatoria para la conversión de nitratos en amonio. Las reacciones son mas probables en pH cercano a cero [Lacasa et al, 2011], lo que explicaría que el mayor incremento en la concentración de nitrógeno amoniacal se presente al menor pH de estudio.

R= relación peróxido-hierro

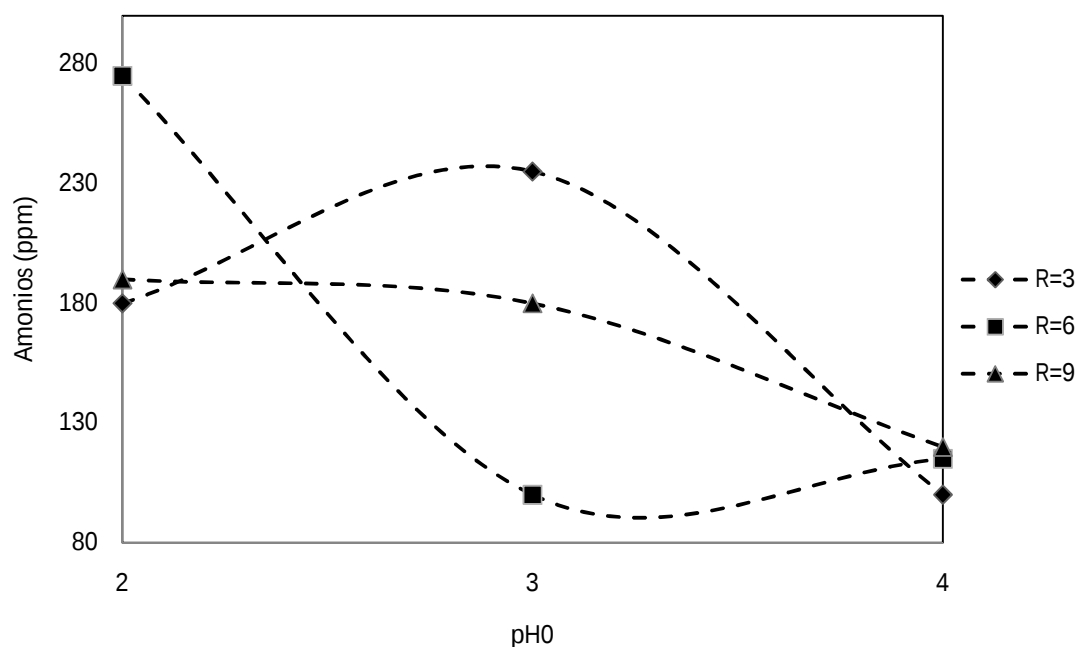


Figura 9. Comportamiento de la concentración de amonio para las diferentes relaciones de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

A pH 4 no fue significativo el efecto de la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Figura 9) sobre la reducción en el contenido de nitrógeno amoniacal, lo que también puede explicarse por la baja concentración del agente reductor (Fe^{2+}) que ocasionaría la ausencia del fenómeno fotofenton y complementa la afirmación sobre el bajo efecto fotofenton a pH 4.

El efecto fotofenton acelera la producción de Fe^{2+} que actúa como agente reductor. Con base en la Ecuación 7, se espera que entre mayor sea el efecto fotofenton, mayor será el incremento de nitrógeno amoniacal en el lixiviado. Esto confirmaría que a pH 2 los resultados de las pruebas experimentales se deben principalmente al efecto fotofenton, mientras que a pH 4 el efecto fotofenton es menos significativo.

5.2.3 Comportamiento del color. El color disminuyó a medida que aumentó el pH inicial (Figura 10).

R= relación peróxido-hierro

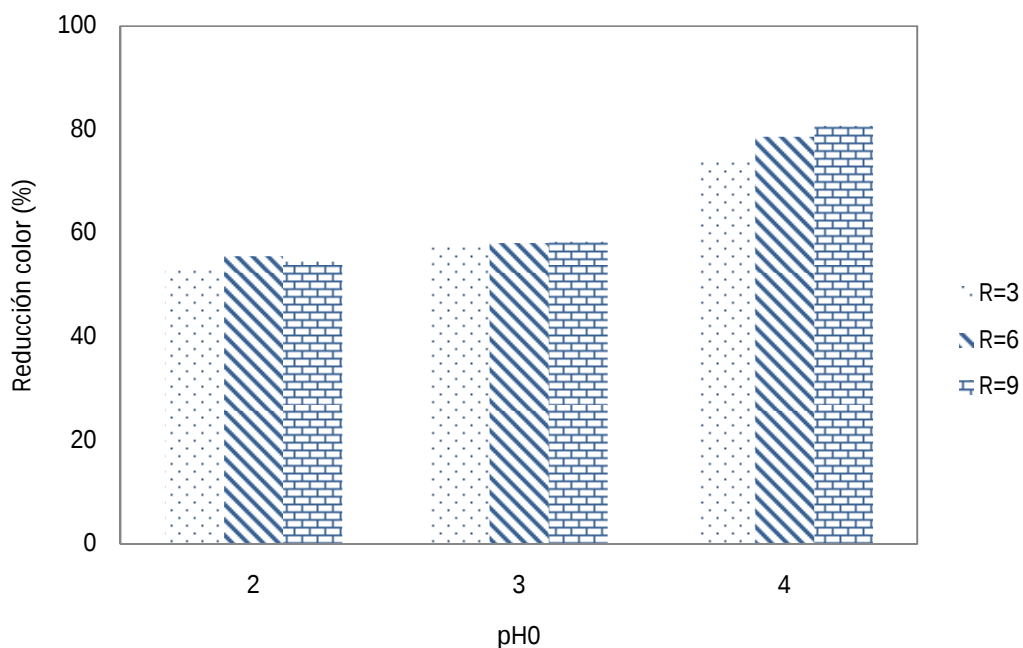


Figura 10. Reducción de color contra pH inicial

En los niveles de pH iniciales 2 y 3 se obtienen valores muy similares de color en las tres relaciones de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, mientras que en el nivel de pH inicial 4 se redujo el color a medida que aumentó la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. La máxima reducción de color fue del 81% y se presentó a las condiciones más altas, pH 4 y relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 9.

Aunque los lixiviados tienen una composición variable en función de la edad de los rellenos sanitarios, las condiciones climáticas y otros parámetros, en todos permanece materia húmica refractaria, principalmente ácidos húmicos y ácidos fúlvicos [Yanyu et al, 2010]. El color amarillo-café en las aguas se debe principalmente a la presencia de materia orgánica, particularmente materia húmica y los ácidos húmicos dan un color más intenso en la presencia de hierro que obedece a la formación de humatos férricos [APHA, AWWA & WEF, 2005]. La disminución de materia orgánica (ver sección 5.2.1) junto con la disminución de color, permiten suponer que el tratamiento fotofenton provocó la degradación de materia húmica presente en el lixiviado.

5.2.4 Comportamiento de DQO. No se encontró una tendencia clara en el comportamiento de DQO después del tratamiento fotofenton (Figura 11). A pH inicial 2 se presentaron grandes variaciones, pues la prueba que corresponde a la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 9 presentó un aumento en la concentración de DQO. En el pH inicial 3 se presentó el porcentaje más alto de reducción de DQO (48%) que corresponde a la prueba de relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 6, se encontraron resultados similares en pH inicial 4 y relaciones $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 3 y 9.

La interferencia más común en la medición de DQO la provocan los cloruros [APHA, AWWA & WEF, 2005]. Aunque la determinación de cloruros no se contempló en este estudio, se realizó una medida puntual antes del tratamiento fotofenton, para saber cuál era su concentración en el lixiviado. Se encontró que la concentración de cloruros en el lixiviado a tratar era de 1320 ppm, por lo que se utilizó sulfato de mercurio (HgSO_4) como inhibidor en las medidas de DQO.

A pesar del uso del HgSO_4 y del agotamiento del H_2O_2 , interferencias de especies inorgánicas, cómo el ion ferroso presente en nuestro lixiviado, no pueden ser controladas [APHA, AWWA & WEF, 2005] y representan un error en los datos de DQO que se obtuvieron (Anexo A). Otro error en los datos se debe a la diferencia de tiempo de muestreo en cada prueba, evento que se confirma al detallar que la prueba que corresponde a la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 9 y pH 2 (Figura 11), fue la que se almacenó por más tiempo antes de hacer la medición de DQO.

R= relación peróxido-hierro

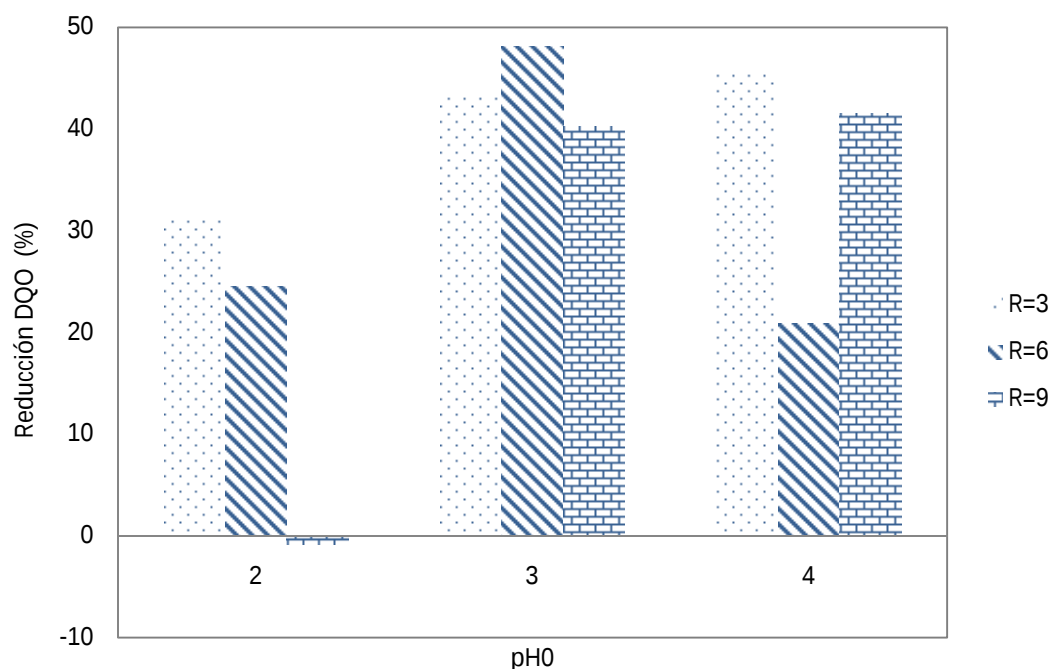


Figura 11. Reducción de DQO contra pH inicial

En consecuencia, no se pudo establecer la mejor condición para disminuir la DQO, sin embargo se espera que al aumentar las relaciones de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ el porcentaje de reducción de DQO aumente pero no de forma significativa, sin importar si el lixiviado es joven o maduro [Hermosilla et al, 2009].

Deng et al, 2006; López et al, 2004 muestran en sus estudios que para un pH de 3 dio lugar a la más alta reducción de DQO y COT en un lixiviado. Aun pH más bajo (<3), la eficiencia en la reducción de DQO disminuyó, como consecuencia principalmente de una velocidad de reacción inferior de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ y H_2O_2 [Szpyrkowicz et al, 2001], un aumento en la captura de radicales H^+ por los OH [Gallard et al, 1998], o la inhibición de la reacción entre el Fe^{3+} y H_2O_2 debido a altas concentraciones de H^+ [Tangy Huang, 1996].

La descomposición automática del H_2O_2 , la desactivación de los iones de hierro o los hidróxidos de hierro o la disminución en el potencial de oxidación $\text{OH}^\bullet$ [Cortez et al, 2011] disminuyó la concentración de DQO cuando el pH fue superior a 4.

5.2.5 Comportamiento de la turbiedad. El lixiviado pretratado presentó una turbiedad de 99 NTU (ver Tabla 3). Este se filtró antes de someterlo al tratamiento fotofenton y quedó con una turbiedad de 29 NTU. Para el análisis de turbiedad se considera el dato del lixiviado filtrado como el inicial.

A pH 2 el efecto de la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ sobre la eliminación de la turbiedad, se puede considerar despreciable (Figura 12). En este pH se presentaron los mejores porcentajes de reducción de turbiedad (78-80%), esto se debe a que la oxidación realizada por el efecto fotofenton, generó menores cantidades de lodos de hierro que ocasionan el aumento de turbiedad en el efluente [Umar et al, 2010]. En los niveles de pH iniciales de 3 y 4 se evidenció una aparición de lodos, que provocó un aumento significativo en la turbiedad.

Teóricamente, estos lodos son un precipitado férrico que se presenta luego del tratamiento, donde la parte que está en suspensión es capaz de eliminar metales pesados mediante adsorción y la parte que está precipitada puede enlazar e inmovilizar metales pesados peligrosos [Vedrenne et al, 2012]. Sin embargo, esta afirmación no está dentro del alcance del estudio.

Con el aumento de la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, el efecto del pH en la turbiedad fue menos significativo. La turbiedad incrementa en tres de las pruebas que se realizaron (pH 3, R 3;

pH 3, R 6 y pH 4, R 3). Las mejores reducciones de turbiedad se dieron a la mayor relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

R= relación peróxido-hierro

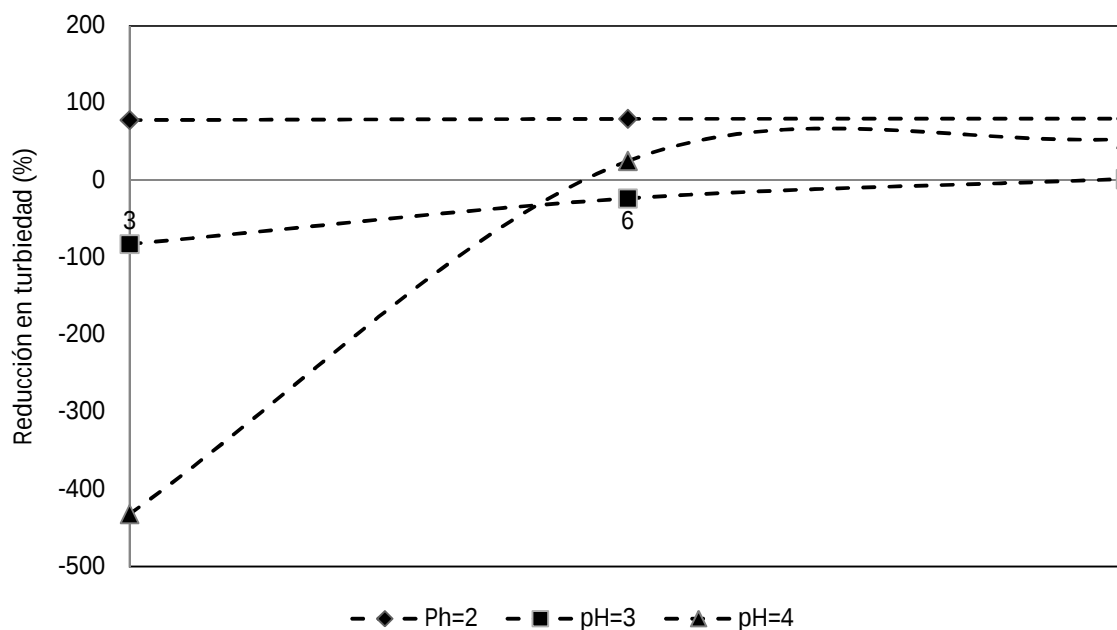


Figura 12. Relación entre turbiedad inicial y final a los diferentes niveles de pH y relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

En la evaluación de la variable de respuesta turbiedad se evidenció que la influencia tanto de pH inicial como de relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ fue relevante para el comportamiento de la turbiedad, excepto en el nivel 2 de pH inicial, donde se presentaron resultados similares en todas las relaciones de peróxido/hierro (II) y donde a diferencia de los valores de pH 3 y 4 no se evidenció formación de lodos.

A pH4 se presentó la mayor cantidad de lodos, esto ocurrió porque a mayores valores de pH inicial, se pudieron precipitar compuestos férricos [Deng et al, 2006, Umar et al, 2010], aumentando severamente los valores de la turbiedad. Este aumento de la turbiedad se puede explicar por el incremento de la concentración de Fe^{3+} , evento que permite suponer que la neutralización de cargas es el fenómeno que ejerce mayor efecto sobre el tratamiento del lixiviado y no el fotofenton como era esperado (a nivel de pH 4).

5.2.6 Prueba DBO₅. En general, el uso de fotofenton directamente sobre los lixiviados, tiene como objetivo aumentar la biodegradabilidad y así poder aplicar un tratamiento biológico posterior [Lopez et al, 2004]. Se midió DBO₅ a la prueba que presentó mayor eliminación en términos de COD en el estudio. Esta prueba fue: pH4, relación H₂O₂/Fe²⁺9, que tuvo un COD=375,65 ppm y DQO=1582,5ppm.

Se considera biodegradable a todo aquel producto o sustancia que pueda descomponerse en los elementos químicos que lo forman con el accionar de agentes biológicos (plantas, animales, microorganismos, hongos, etc). La biodegradabilidad de una sustancia depende del tiempo que esta demore en desintegrarse. El transcurso está condicionado por diversos factores como la estabilidad de su molécula y el medio en el que se encuentra alojado [Eakalak et al, 2009].

El método que se utiliza para medir esta propiedad se llama *EN 14046*, aunque también es conocido como *ISO 14885*. Sin embargo, en aguas residuales el ratio entre DBO y DQO representa la biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos de la sustancia [Eakalak et al, 2009].

La DBO₅ encontrada en el lixiviado original fue de 2977,5 ppm, después de aplicar electrodosificación y floculación fue de 1380,6 ppm y luego del tratamiento con fotofenton fue de 923,3 ppm, obteniendo una reducción global del 69%. Con el tratamiento fotofenton se obtuvo una reducción del 33% en DBO₅ con respecto al efluente pretratado.

Un número de factores como partículas orgánicas, sólidos sedimentables y flotables, oxidación de las formas reducidas de hierro y sulfuros o la falta de mezclado, pueden afectar la exactitud y precisión de la medida de DBO, sin embargo, no hay manera de incluir ajustes o correcciones para calcular o corregir el efecto de la interferencia de estos factores [APHA, AWWA & WEF, 2005].

Para el lixiviado original la relación DBO_5/DQO fue 0,49 ($\text{DBO}_5 = 2977$ ppm; $\text{DQO} = 6075$ ppm) y a medida que se realizó el tratamiento este valor aumentó. En el caso del tratamiento con electrodosificación y floculación se obtuvo una relación DBO_5/DQO (ver Tabla 3) de 0,51 y después del proceso fotofenton de 0,58. El aumento en el ratio DBO_5/DQO se debe a los porcentajes de eliminación global de DQO y DBO_5 que fueron de 74% y 69% respectivamente.

Debido al alto porcentaje de error que hay en las medidas de DQO los datos de biodegradabilidad son poco confiables y es difícil hacer afirmaciones con base en ellos. A pesar de esto, según los datos que se reportan, se considera técnicamente viable el uso de un tratamiento biológico posterior pues se supera una biodegradabilidad mínima de 0.5 considerada como aceptable [Khan et al, 2009].

Aún siendo técnicamente viable, antes de evaluar el aporte de un tratamiento biológico en el lixiviado de estudio es necesario hacer un análisis económico global (Electrodosificación y floculación + fotofenton + tratamiento biológico). No se debe descartar la opción de aplicar un tratamiento biológico directamente al lixiviado pretratado por electrodosificación y floculación, pues su biodegradabilidad alcanza el límite mínimo aceptable para considerarlo viable.

5.3 Costos de insumos.

En la Figura 5, se muestra la ruta de tratamiento que se realizó al lixiviado que había sido previamente tratado por electrodosificación y floculación. En primera instancia se adicionó ácido sulfúrico para regular pH, en el fotofenton se adicionó el peróxido de hidrógeno y el sulfato ferroso heptahidratado.

Los costos que se muestran en la Tabla 4, hacen referencia a gastos en insumos químicos, sin incluir costos de montaje, operación ni servicios para el proceso que se ilustra en la Figura 5. Finalmente se obtiene un costo de \$0,84 pesos por cada litro de lixiviado

tratado vía fotofenton, a las condiciones de pH 4 y relación peróxido de hidrógeno/hierro (II) de 9 veces molar.

Tabla 5. Costo de insumos para el tratamiento. [ICIS, consultado en agosto de 2012] para las condiciones de pH 4 y relación peróxido de hidrógeno/ hierro (II) de 9

Insumo	Cantidad usada (ppm)	Costo por insumo (\$USD)
H ₂ O ₂ al 50%	515	4.05×10^{-4}
FeSO ₄ *7H ₂ O	47	5.875×10^{-7}
H ₂ SO ₄ al 98%	180	1.287×10^{-5}
Total		4.18×10^{-4}
		\$0,84 pesos

6 CONCLUSIÓN

Al estudiar el efecto del pH y la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ en el proceso fotofenton, se encontró que las condiciones que más lo favorecían dentro del rango de estudio (pH 2-4, relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 3-9) fueron 4 y 9 respectivamente. A estas condiciones se obtuvo una reducción cercana a 49 % en COD, 42 % en DQO, 33% en DBO_5 , 86% de turbiedad y 81% de color, pero se incrementó 43% la concentración de nitrógeno amoniacal.

La reducción en el contenido de materia orgánica (evaluado mediante COD) se atribuyó principalmente a la coagulación por neutralización de cargas y fue fuertemente dependiente de las dos variables de estudio, mientras que la reducción de color y turbiedad no se consideran dependientes de la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Las interferencias que ocasiona la compleja composición del lixiviado en la determinación de DQO, no permiten definir la mejor condición en esta variable, sin embargo, se toma como un referente para realizar los cálculos de biodegradabilidad y determinar la factibilidad de un tratamiento biológico complementario.

A las mejores condiciones, se obtuvo una biodegradabilidad (DBO_5/DQO) de 0,58, indicando que es técnicamente posible aplicar un método biológico posterior. Sin embargo se debe evaluar su factibilidad económica pues solo el costo del tratamiento fotofenton, asociado a insumos químicos, fue de \$0,84 pesos por cada litro de lixiviado.

7 REFERENCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION “Standar Methods for the examination of water and wastewater”, 21 edition, United States of America, 2005. Capítulo 5 p 10-13, 18-19, 21-23

Ibid. Capítulo 2 p 3-4, 9-11.

Ibid. Capítulo 3 p 77-79.

ATMACA E. “Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method”. *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 109–114

BAUER R, FALLMAN H. “The photo-fenton oxidation -a cheap and efficient wastewater treatment method”. *Res. Chem. Intermed.*; 23, 4 (1997) 341-354

BELTRAN DE HEREDIA J, DOMINGUEZ J.R, PARTIDO E. “Physico-chemical treatment for the depuration of wine distillery wastewaters (vinasses)” *Water Science and Technology* 51, 1 (2005) 159–166

BLANCO-GÁLVEZ J. “El reactor fotocatalítico: estado del arte”. *Solar SafeWater*(2005) 279-302

CALACE, N; LIBERATORI, A; PETRONIO, BM; PIETROLETTI, M. “Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals”. *Environmental Pollutants* 113 (3) 331-339. 2001

CARDONA PALOMINO CHARLES EDUARDO. “Remoción continua de sólidos totales en vinazas por electro-coagulación y floculación”. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad del Valle, Cali (2010)

COLINA-MARQUEZ J. “Aplicabilidad de la Fotocatálisis Heterogénea como Alternativa Complementaria en el Acople de un Sistema Biológico para la eliminación de pesticidas”. Tesis doctoral en Ingeniería Química. Universidad del Valle, 2010.

CORTEZ S, TEIXEIRA P, MOTA M. “Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments”. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 749-755

DENG Y, ENGLEHARDT J.D. “Treatment of landfill leachate by the Fenton process”. *Water Res.* 40 (2006) 3683–3694

DE LA CRUZ N, GIMÉNEZ J, ESPLUGAS S, GRANDJEAN D, DE ALENCASTRO L.F, PULGARÍN C. “Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge” *water research* 46 (2012) 1947- 1957

EAKALAK K.,WANPEN W., NAWARAT S. “Effects of iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds” *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1024–1034

GALLARD H, DE LAAT J, LEGUBE B. “Influence du pH sur la vitesse d’oxydation de composés organiques par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$. Mécanismes réactionnels et modélisation” *New J. Chem.* 22 (1998) 263–268

GIRALDO E. “Tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios: avances recientes”. *Revista de ingeniería* no 14, Universidad de los Andes. 2001

GOI A, TRAPIDO M. “Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study”. *Chemosphere* 46 (2002) 913–922

HERMOSILLA D, CORTIJO M, HUANG C.P. “Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes”. *Journal of Environmental Management* 407 (2009) 3473–3481

HERNEY-RAMIREZ J, VICENTE MIGUEL, MADEIRA LUIS M. “Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review”. (2010)

KANG Y. W, HWANG K-Y. “Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process”. *Wat.res* 34, 10 (2000) 2786-2790

KAVITHA V, PALANIVELU K. “The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton”. *Chemosphere* 55 (2004) 1235–1243

KHAN E., WIROJANAGUD W., SERMSAID N. “Effects of iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds” *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1024–1034

KOPARAL SAVAS A., OGÜTVEREN ULKER BAKIR “Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation”. *Journal of Hazardous Materials* B89 (2002) 83–94

LACASA E, CAÑIZARES P, LLANOS J, RODRIGO M. A. “Removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media: Effect of the anode material”. *Separation and Purification Technology* 80 (2011) 592–599

LARUEO., and VOROBIEV E. —Floc size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data. *Int. J. Miner. Process.* 71 (2003) 1 – 15

LITTER M. “introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment” *hdbenvchem* 2, part m (2005) 325–366

LOPEZ A, PAGANO M, VOLPE A, DI PINTO A. C. “Fenton’s pre-treatment of mature landfill leachate”. *Chemosphere* 54 (2004) 1005–1010

MOLLAH M.Y., MORKOVSKY P. “Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation”. *Journal of Hazardous Materials*. B114 (2004) 199–210

PEY CLEMENTE JAIME. “Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles”. Trabajo de grado (Ingeniería Textil). Universidad Politécnica de Valencia, España (2008)

PORTO-DANTAS T.L., JOSÉ H.J., MUNIZ-MOREIRA R.F. “Fenton and photo-Fenton oxidation of tannery wastewater”, *Acta Sci. Technol.* 25, 1 (2003) 91–95.

PRIMO O, RIVERO M, ORTIZ I. “Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates”. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 834–842

SANABRIA I.J., MACHUCA F., MARRIAGA N. “Uso combinado de electrodosificación, floculación y oxidación avanzada para el tratamiento de lixiviados”. Convocatoria interna para conformar un banco de proyectos estratégicos regionales 5- 2010

SCHEUNEMAN RICARDO. “Regeneração de areia de fundição através de tratamento químico via processo fenton”. Tesis (Magíster en Ingeniería Química). Universidad Federal de Santa Catarina, Florianópolis (2005) 58-85

SHALINI, S., KURIAN J. “Nitrogen management in landfill leachate: Application of SHARON, ANAMMOX and combined SHARON–ANAMMOX process”. *Waste Management* (2012) article in press

SILVA S.M., TRUJILLO J, AGUILAR L.M, HINCAPIÉ M. “Tratamiento de contaminantes orgánicos por fotofenton con luz artificial”. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín* 8, 15 (2009) 53-62

SZPYRKOWICZ L, JUZZOLINO C, KAUL S.N. “A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent” *Water Research* 35 (2001) 2129–2136

TANG W, HUANG C. “2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton’s reagent” Environ. Technol. 17 (1996)1371–1378

TCHOBANOGLIOUS G; KREITH F “Handbook of solid waste management”.Segundaedición.McGrawHill, New York 2002.

UMAR M, ABDUL AZIZ H, SUFFIAN YUSOFF M. “Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate”. Waste Management 30 (2010) 2113–2121

VEDRENNE M, VASQUEZ R, PRATO D, FRONTANA B, IBANEZ J. “Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment”. Journal of Hazardous Materials 205– 206 (2012) 208– 215

VILAR V, CAPELO S, SILVA T, BOAVENTURA R. “Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of land fill leachate in a pilot plant with CPCs”. CatalysisToday4-7 (2010) 228–234

WISZNIOWSKI J,ROBERT · D, SURMACZ-GORSKA · J., MIKSCH K, WEBER. J.V. “Landfill leachate treatment methods: A review”Environ ChemLett 4 (2006) 51–61

XIAO F., ZHANG X., AND MA J. “Indecisiveness of electrophoretic mobility determination in evaluating Fe(III) coagulation performance”. Separation and Purification Technology 68 (2009) 273–278

YANYU W., SHAOQI Z., FANGHUI Q., HUAPING P., YANGLAN L., YIMING L. “Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation” Process Safety and Environmental Protection 88 (2010) 276–284

YOUSUF M., MOLLAH A. “Electrocoagulation (EC)—science and applications”. Journal of Hazardous Materials B84 (2001) 29–41

ZHANG H, JIN CHOI H, HUANG C-P. “Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate” Journal of Hazardous Materials B125 (2005) 166–174

<http://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/> consultada en agosto 10 de 2012.

ANEXOS

Anexo A. Tabla de resultados de pruebas experimentales.

pH	H₂O₂/Fe²⁺	Turbiedad (NTU)	DQO (ppm)	COD (ppm)	Color (Pt-Co)	Amonio (ppm)
2	3	6,32	1859,50	548	603,10	320
	6	5,94	2042,70	538	577,78	275
	9	5,80	2729,10	521,45	591,33	190
3	3	52,65	1535,77	516,65	544,60	235
	6	35,60	1404,02	485,50	544,97	100
	9	28,38	1618,72	471,10	541,35	180
4	3	153,50	1476,75	443,25	333,57	100
	6	21,63	2143,06	411,35	277,57	115
	9	13,43	1582,50	375,65	250,53	120

*Los valores presentados son el dato promedio de la prueba y su respectiva réplica