

**USO COMBINADO DE ELECTRODISOLUCIÓN Y FLOCULACIÓN PARA EL
TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS**

Ing. DAYANA DONNEYS VICTORIA



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2013**

USO COMBINADO DE ELECTRODISOLUCIÓN Y FLOCULACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS

Ing. DAYANA DONNEYS VICTORIA

Tesis de grado como requisito parcial para optar al título de
Magíster en Ingeniería Química, modalidad investigación.

Director:

Ing. Nilson Marriaga Cabrales M.Sc.



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2013**

“Obstacles are those frightful things you
see when you take your eyes off your
goal.”

Henry Ford

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por sus infinitas bendiciones.

Gracias a mi madre Betty Victoria y a mi familia por toda una vida de amor y apoyo. A mi sobrina Mariana Fernández por ser la alegría en mis ojos.

A Richard Mosquera por ser mi bastón, mi luz y mi inspiración.

Al cuerpo de profesores de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle, al grupo de Investigación Procesos Avanzados para Tratamientos Biológicos y Químicos, a los profesores Fiderman Machuca Martínez, Rubén Camargo Amado y en especial, a mi director, M.Sc Nilson Marriaga Cabrales por sus incontables enseñanzas, el continuo estímulo, consejo e inspiración.

Al profesor William Lizcano del departamento de Química de la Universidad del Valle, por su continuo estímulo para seguir el campo de la investigación.

A Gloria Lasso de Fernández, Nhora Suaterna, Nathali Mena y Christian Álvarez por su apoyo y amistad sincera.

A todos los que hicieron parte de una u otra forma de este proyecto al haber creído en mí.

CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	12
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO GENERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	15
3	MARCO CONCEPTUAL	16
3.1	ANTECEDENTES.....	17
3.1.1	Caso del Valle de Cauca.	26
3.2	LIXIVIADOS.....	29
3.3	ELECTRODISOLUCIÓN.....	32
3.3.1	Mecanismo de electrodisolución de hierro en ácido sulfúrico.	36
3.4	COAGULACIÓN/FLOCULACIÓN	39
3.4.1	Química de los coloides.....	41
3.4.2	Complejos de hierro.....	43
3.4.3	Alcalinización.	44
3.4.5	Coagulación/floculación con magnesio.....	45
3.5	PROCESO COMBINADO DE ELECTRODISOLUCIÓN-FLOCULACIÓN	46
4	METODOLOGÍA.....	48
4.1	MATERIALES	49
4.2	EQUIPOS	50
4.3	MÉTODOS ANALÍTICOS	51
4.3.1	Carbono orgánico disuelto (COD).....	51
4.3.2	Color real.	51
4.3.3	Contenido de hierro total y magnesio.	51
4.3.4	Turbidez.....	52
4.3.5	Medidas de DQO.	52
4.3.6	Contenido de cloruros.....	52
4.3.7	Contenido de calcio.	52
4.3.8	Contenido de amonio.....	52

4.4	ESTUDIO ELECTROANALÍTICO DE REFERENCIA	53
4.4.1	Polarización potencioestática.	54
4.4.2	Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS).....	54
4.5	ELECTRODISOLUCIÓN EN CONTINUO.....	55
4.6	ENSAYOS PRELIMINARES DE FLOCULACIÓN.....	57
4.7	ENSAYOS FINALES DE FLOCULACIÓN	58
5	ANÁLISIS DE RESULTADOS	60
5.1	MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DEL LIXIVIADO.....	60
5.2	COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ACERO AL CARBONO.....	61
5.2.1	Electrodisolución in situ.	61
5.2.2	Electrodisolución ex situ.	65
5.3	ELECTRODISOLUCIÓN DE ACERO AL CARBONO.....	70
5.3.1	Efecto de la densidad de corriente.....	70
5.3.2	Efecto del régimen de flujo.	75
5.4	ETAPA PRELIMINAR DE FLOCULACIÓN	80
5.4.1	Reducción de turbidez.	81
5.4.2	Reducción de color real.	81
5.5	ETAPA FINAL DE FLOCULACIÓN.....	83
5.5.1	Reducción de DQO.....	84
5.5.2	Reducción de COD.....	86
5.5.3	Reducción de turbidez.	88
5.5.4	Reducción del color real.	90
5.5.5	Contenido de calcio, hierro y magnesio.	93
5.5.6	Producción de lodos.	96
5.5.7	Contenido de cloruros y amonio.	97
6	CONCLUSIONES	98
7	REFERENCIAS	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Publicaciones en el tratamiento de lixiviados por electrocoagulación.....	21
Figura 2 Solicitudes de patente EPO/PCT en electrocoagulación para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios.....	22
Figura 3 Publicaciones en el tratamiento de lixiviados por coagulación.	25
Figura 4 Esquema de la estructura de ácidos húmicos (Schulten and Schnitzar 1993)....	30
Figura 5 Estructura hipotética de los ácidos fulvicos propuesta por Buffle.	31
Figura 6 Celda de electrodisolución.	33
Figura 7 Polarización anódica de acero al carbono en 0.5 M H ₂ SO ₄	37
Figura 8 Configuración de la doble capa.....	42
Figura 9 Diagrama de bloques del proceso de electrodisolución y floculación	47
Figura 10 Diagrama de Flujo de la metodología empleada.	48
Figura 11 Celda electroquímica utilizada en ensayos electroanalíticos.	53
Figura 12. Esquema del reactor Electroquímico.....	55
Figura 13 Barrido potencioestático para un electrodo de acero al carbono en lixiviado crudo (serie negra) y en lixiviado a pH=6 (serie roja).....	63
Figura 14 Comparación de barridos potencioestáticos para el lixiviado a pH 6 y 1,240 ± 20 mg/L de ácido sulfúrico.	66
Figura 15 Diagrama de Nyquist del acero al carbono en 1,265 ± 20 mg/L de H ₂ SO ₄ a E _{corr} = -500 mV vs Ag/AgCl y 28 °C.....	67
Figura 16 Diagrama de Nyquist del acero al carbono en 1,265 ± 20 mg/L de H ₂ SO ₄ a 28°C y E= -300 mV vs Ag/AgCl	69
Figura 17 Comportamiento de la conductividad y el voltaje durante la electrodisolución a 45°C y Re=20,000.	72
Figura 18 Comportamiento del pH y la [Fe _{TOTAL}] durante la electrodisolución a 45°C y Re=20,000.....	72
Figura 19 Disolución anódica de hierro en función del tiempo de operación en la etapa de puesta en marcha	73
Figura 20 Efecto del régimen de flujo en el pH durante la electrodisolución a 45°C.	76

Figura 21 Efecto del régimen de flujo en la conductividad de la solución durante la electrodisolución a 45°C.	76
Figura 22 Efecto del régimen de flujo en el voltaje durante la electrodisolución a 45°C. ...	77
Figura 23 Efecto del régimen de flujo en la concentración de hierro total durante la electrodisolución de hierro a 45°C.	79
Figura 24 Diagrama de Pareto estandarizado para la reducción de turbidez	81
Figura 25 Diagrama de Pareto estandarizado para la reducción de color	81
Figura 26 Reducción de DQO vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L).	85
Figura 27 Reducción de COD vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L).	88
Figura 28 Reducción de turbidez vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L). ..	89
Figura 29. Reducción de color vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L). ...	90
Figura 30 Reducción de Calcio vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L). ...	94
Figura 31 Reducción de hierro total vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L).	95
Figura 32 Consumo de CaO vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L).	96
Figura 33 Producción de lodos vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L).	97

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Efectividad de sistemas de tratamiento según características del lixiviado	19
Tabla 2. Estudios de Electrocoagulación (EC) y coagulación química.	23
Tabla 3. Caracterización lixiviado: Relleno sanitario Presidente Febrero-Abril 2010	27
Tabla 4 Caracterización lixiviado: Relleno sanitario Presidente abril-junio 2011	28
Tabla 5 Listado de Materiales y reactivos	49
Tabla 6 Listado de Equipos utilizados	50
Tabla 7 Variables del diseño experimental de floculación preliminar	57
Tabla 8 Variables del diseño experimental de floculación final	59
Tabla 9 Caracterización de la muestra de lixiviado del relleno sanitario “Presidente”	61
Tabla 10 Caracterización de la muestra de lixiviado del relleno sanitario “Presidente” utilizada en la polarización.	62
Tabla 11 Caracterización de la solución de H_2SO_4 utilizada en la polarización.	65
Tabla 12 Caracterización de la solución de H_2SO_4 utilizada en el reactor electroquímico.	70

RESUMEN

El tratamiento de lixiviados es un tema prioritario para la región y para el país. Actualmente los rellenos sanitarios generan lixiviados que pueden ocasionar graves afectaciones al medio ambiente, al recurso hídrico y a la salud humana. Por otra parte, las tecnologías actuales de tratamiento de lixiviados se hacen intensivas en costos y aún hoy muchas de ellas no responden completamente a las necesidades del medio. Por lo anterior, se evaluó un proceso compuesto por una etapa de electrodisolución de acero al carbono y una etapa de floculación como alternativa de tratamiento que busca determinar la capacidad del proceso propuesto de reducir algunos de los parámetros contaminantes del lixiviado.

Durante la primera parte se evaluó la electrodisolución de acero al carbono en un lixiviado de la región (in situ) y en una solución de ácido sulfúrico (ex situ) mediante polarización potencioestática; además, se realizó un estudio paralelo para la electrodisolución ex situ utilizando espectroscopia de impedancia electroquímica a temperatura ambiente. En una segunda etapa y con el objetivo de preparar un floculante iónico líquido se estudió el efecto de la densidad de corriente, el régimen de flujo y la temperatura en la producción de hierro disuelto a través de la electrodisolución del acero al carbono en la solución de ácido sulfúrico.

La solución de hierro electrodisuelto en ácido sulfúrico se mezcló con el lixiviado durante la etapa de floculación y se estudió mediante diseños experimentales el efecto de la dosificación de magnesio y la dosificación de hierro en la reducción del color real, la turbidez, la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico disuelto no purgable (COD). Adicionalmente, se determinó la concentración de hierro, magnesio y calcio en las muestras tratadas.

Se encontró que empleando 300 mg/L de magnesio y 59.37 mg/L de hierro (400 C/L) se alcanzaron reducciones promedio de turbidez, color, DQO y COD en el lixiviado del 99.7%, 76.2%, 81,8% y 37.2% respectivamente; además de reducciones de hierro y magnesio superiores al 94%. El consumo eléctrico asociado a la producción de una solución de 815 mg/L de hierro a partir de una solución de $1,240 \pm 89$ mg/L de ácido sulfúrico a 45°C, $Re=20,000$ y 1 mA/cm^2 fue de 1.08 kWh/m^3 para la puesta en marcha y de 0.52 kWh/m^3 para la operación en continuo.

1 INTRODUCCIÓN

La generación de residuos sólidos municipales crece rápidamente debido al aumento de la población y a la cultura del consumo, consecuencia directa de la expansión del comercio y la industria. En Colombia la disposición de residuos sólidos (RS) en rellenos sanitarios representa la opción más empleada para la disposición final de desechos; no obstante, uno de los mayores problemas es la continua producción de líquidos residuales incluso después de terminada la vida útil del relleno. De acuerdo a un estudio realizado en el 2004 por la Procuraduría General de la Nación, menos del 25% de los lixiviados generados en el país eran tratados.

El Lixiviado (LX) es el principal efluente líquido de los rellenos sanitarios. Su composición es compleja y comprende principalmente materia orgánica, amoníaco, metales pesados, sales inorgánicas y compuestos orgánicos recalcitrantes como ácidos húmicos, fúlvicos y pesticidas. Estos compuestos representan un problema potencial de contaminación de aguas subterráneas y superficiales, así como para los seres vivos en caso de no manejarse adecuadamente.

Entre las alternativas más utilizadas para el tratamiento de lixiviados se encuentran: la transferencia, la biodegradación y los tratamientos fisicoquímicos. La recirculación del lixiviado es un tipo de tratamiento por transferencia que reduce por evaporación el volumen de lixiviados y lo estabiliza debido a la degradación anaerobia que ocurre en los espacios confinados en el relleno; sin embargo, presenta un alto costo de mantenimiento, además de promover la reproducción de insectos y de emitir olores fétidos. Por otra parte, se ha encontrado que los tratamientos biológicos son efectivos para la remoción de materia orgánica y

nitrógeno orgánico sólo cuando la biodegradabilidad del lixiviado (DBO_5/DQO) es mayor a 0.5, es decir, cuando se trata de vertederos jóvenes.

Los tratamientos fisicoquímicos como coagulación, floculación, agotamiento, precipitación química, adsorción y oxidación química, implican el consumo de reactivos como coagulantes, siendo los más utilizados $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y FeCl_3 ; modificadores de acidez, antiespumantes, aire, peróxido de hidrógeno entre otros y tienen por residuo lodos o una mezcla de gases. Usualmente se emplean procesos fisicoquímicos como pretratamiento o tratamiento final para remover materia orgánica en rangos aceptables para lixiviados no biodegradables.

De otro lado, la electrocoagulación convencional de lixiviados crudos ha reportado remociones superiores al 90% para DQO y color; sin embargo, no suele evaluarse la pasivación de los electrodos y debido a que generalmente se utilizan densidades de corriente altas (10 a 63 mA/cm^2), los consumos energéticos de esta operación son del orden de 10 y hasta 20 kWh/m^3 .

Las tecnologías de membrana, muy utilizadas actualmente, transfieren la contaminación al líquido retenido que posee altas concentraciones de sales disueltas y sustancias húmicas. Por otra parte, los permeados poseen alto contenido de nitrógeno amoniacal (N-NH_4), componente que puede agotar el oxígeno disuelto en los cuerpos de agua, además de tener efectos tóxicos sobre fauna acuática y fomentar la eutrofización; por lo anterior, no es posible descargar el lixiviado aún después del tratamiento, haciendo necesaria la implementación de procesos combinados.

Las tecnologías actuales de tratamiento de lixiviados son intensivas en costos y aún hoy muchas de ellas no responden completamente a las necesidades del medio, por lo que es necesario que la investigación de tecnologías y procesos para el tratamiento de lixiviados continúe. El propósito de este estudio fue

establecer la capacidad de reducción del contenido de materia orgánica y de demanda química de oxígeno del proceso combinado de Electrodisolución-Floculación aplicado al tratamiento de lixiviados.

El documento se encuentra dividido en cuatro capítulos distribuidos de la siguiente manera: El primer capítulo corresponde al marco conceptual, en él se incluye una revisión de antecedentes de las tecnologías de tratamiento actuales, así como los elementos teóricos sobre los que se fundamenta cada etapa del proceso combinado propuesto. En el segundo capítulo, correspondiente a la metodología se exponen los métodos analíticos y los procedimientos experimentales utilizados durante los ensayos. El tercer capítulo se divide en dos secciones, en la primera se presentan los detalles del estudio de la electrodisolución de acero al carbono in situ y ex situ a través de polarización potencioestática y la posterior influencia de la densidad de corriente, el régimen de flujo y la temperatura en la producción de un floculante iónico líquido a partir de una matriz de ácido sulfúrico (ex situ). En la segunda sección se analizan los resultados de las pruebas de floculación con Ca(OH)_2 y Mg(OH)_2 en la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO), el carbono orgánico disuelto no purgable (COD), el color y la turbidez de un lixiviado de la región. Finalmente, las conclusiones globales se establecen en el último capítulo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Establecer la capacidad de reducción del contenido de materia orgánica y de demanda química de oxígeno del proceso de electrodisolución-Floculación (ElectroFlox) aplicado a lixiviados.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Recolectar y caracterizar fisicoquímicamente el lixiviado original.
- Identificar las variables de operación (pH, voltaje, densidad de corriente y régimen de flujo) que tienen mayor efecto sobre la velocidad de electrodisolución de hierro.
- Encontrar las mejores condiciones para desarrollar la floculación del lixiviado tratado por electrodisolución.
- Determinar la capacidad de remoción de la demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (TOC), turbidez y color del tratamiento combinado.

3 MARCO CONCEPTUAL

Los rellenos sanitarios son el método de disposición de residuos sólidos (RS) que presenta mayores ventajas económicas y técnicas; por esta razón, es la práctica más utilizada en el mundo. En Colombia se exige que como parte de las políticas de operación de los RS se incluyan estrategias de minimización y control de los efectos ambientales relacionados con su funcionamiento, debido a que por la descomposición de las basuras se generan residuos líquidos conocidos como lixiviados, biogás y gases de efecto invernadero, entre otros (Ministerio de Ambiente, 2005) (Ministerio del Medio Ambiente, 2002).

Aunque la composición de los lixiviados puede variar ampliamente dentro de las sucesivas etapas de estabilización de los residuos sólidos e incluso puede variar con el estado del tiempo, los lixiviados pueden clasificarse de acuerdo con su índice de biodegradabilidad (DBO/DQO) en: lixiviados jóvenes ($DBO/DQO > 0.3$), intermedios ($DBO/DQO = 0.1-0.3$) o estabilizados ($DBO/DQO < 0.1$) (Renou, et al., 2008). Diferentes tipos de compuestos orgánicos como alquenos, aromáticos, fenoles, ésteres, aminas, olefinas, alquinos, así como grupos hidróxidos y grupos halógenos (Zhao, et al., 2010), compuestos clorados (Sir, et al., 2012), ácidos grasos volátiles, pesticidas y sustancias húmicas y fúlvicas que se consideran recalcitrantes han sido identificados en lixiviados (Rocha, et al., 2011) (Li, et al., 2011) (Comstock, et al., 2010). Además, es característica la presencia de metales pesados (Pb, Hg, Cr, Ni, Cd), sales inorgánicas y nitrógeno amoniacal ($N-NH_4$).

La exposición indiscriminada de las basuras al medio ambiente, así como el vertimiento de lixiviados sin tratamiento previo en las fuentes hídricas, ha ocasionado que la disposición de RS se convierta en una fuente de contaminación del suelo y de las fuentes de agua superficiales y subterráneas (Bouhezila, et al.,

2011). Particularmente en Colombia menos del 25% de los lixiviados generados en el país eran tratados antes del 2004 (Procuraduría General de la Nación, 2004).

3.1 ANTECEDENTES

Muchos procesos se han desarrollado para tratar lixiviados de rellenos sanitarios, entre ellos se destacan los métodos fisicoquímicos, los tratamientos biológicos (aerobios y anaerobios), y los tratamientos por membrana. A lo largo de las investigaciones llevadas a cabo, se han encontrado ventajas y desventajas para cada uno de estos métodos: los métodos fisicoquímicos implican el consumo de reactivos como coagulantes, siendo los más utilizados FeCl_3 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Semerjian & Ayoub, 2003); modificadores de acidez, antiespumantes, aire, peróxido de hidrógeno, entre otros; además, su aplicación se restringe debido a la formación de lodos.

Los métodos biológicos aerobios o anaerobios son efectivos para la remoción de materia orgánica y nitrógeno sólo cuando el índice de biodegradabilidad del lixiviado (DBO5/DQO) es mayor a 0.5 (Renou, et al., 2008); es decir, cuando se trata de vertederos jóvenes cuyos lixiviados son ricos en ácidos grasos volátiles. Los procesos biológicos son menos útiles en el tratamiento de lixiviados estabilizados debido a la presencia de sustancias orgánicas recalcitrantes, a la alta concentración de nitrógeno amoniacal, a la baja cantidad de fósforo y a la baja relación carbono/nitrógeno (Zhao, et al., 2012). Asimismo, los microorganismos son muy sensibles a la presencia de sustancias tóxicas y a parámetros como temperatura, pH y conductividad.

Por otra parte, los tratamientos con membrana transfieren la contaminación, son costosos y presentan continuos problemas operacionales. Actualmente, la osmosis inversa es uno de los tratamientos más destacados debido a que la

eficiencia de separación a nivel iónico alcanza valores del 99% (Sir, et al., 2012); No obstante, esta técnica concentra los contaminantes rechazados por la membrana en una corriente denominada retenido (entre el 15 y el 30% de la corriente de alimento); mientras que el permeado posee alto contenido de nitrógeno amoniacal (N-NH_4), componente que tiene efectos tóxicos sobre fauna acuática y fomenta la eutrofización de las aguas. Por otra parte, el ensuciamiento de las membranas causa pérdidas significativas a la productividad y eleva los costos operativos por lo que su viabilidad para el tratamiento de efluentes con alto contenido de moléculas orgánicas de alto peso molecular se encuentra condicionado por el tratamiento del concentrado y los costos asociados a la reducción del ensuciamiento (Renou, et al., 2008). En el caso del tratamiento de lixiviados, los ácidos húmicos y el calcio han sido identificados como las causas principales de la colmatación de las membranas (Sir, et al., 2012) (Apell & Boyer, 2010).

En la Tabla 1 presenta un resumen de las eficiencias de remoción de contaminantes acorde a las características del lixiviado, destacándose que las tecnologías físico-químicas han mostrado menores eficiencias independiente del tipo de lixiviado. Con todo y lo anterior, se ha comprobado que su desempeño puede mejorarse a través del acople con otros procesos, especialmente, de oxidación avanzada (Urtiaga, et al., 2009).

Tabla 1 Efectividad de sistemas de tratamiento según características del lixiviado

Proceso	Característica % de eliminación promedio lixiviado						SS	Turbidez	Residuo
	J	I	E	DBO	DQO	Nitrógeno total (NTK)			
Transferencia									
Combinación con aguas residuales domésticas	B	A	P	Depende de planta de tratamiento					Exceso biomasa
Recirculación	B	A	P	>90	60-80	-	-	-	-
Almacenamiento / Lagunas	B	A	P	80	40-95	>80	30-40	30-40	Lodos
Fisicoquímico COA/FLO	P	A	A	-	40-60		>80	>80	Lodos
Precipitación Química	P	A	P	-	<30		30-40	>80	Lodos
Adsorción	P	A	B	>80	70-90	-	-	50-70	-
Oxidación	P	A	A	>80	30-90	-	-	>80	O ₃ Residual
Stripping	P	A	A		<30	>80	-	30-40	Mezcla aire-NH ₃
Biológico									
Aerobio	B	A	P	>80	60-90	>80	60-80	-	Exceso biomasa
Anaerobio	B	A	P	>80	60-80	>80	60-80	-	Exceso biomasa
Biorreactor membrana	B	A	A	>80	>80	>80	>99	40-60	Exceso biomasa
Filtración membrana									
Ultrafiltración	A			-	50	60-80	>99	>99	Concentra
Nanofiltración	B	B		80	60-80	60-80	>99	>99	Concentra
Osmosis Inversa	B	B		>90	>90	>90	>99	>99	Concentra

J: Joven; I: Intermedio; E: Estabilizado; A: Aceptable; B: Bueno; P: Pobre.

Fuente: (Renou, et al., 2008).

Los procesos avanzados de oxidación (POA) son capaces de transformar agentes contaminantes en sustancias inofensivas a través de la generación de radicales libres muy reactivos, tales como el radical hidroxilo (OH•), es por esto que son

utilizados frecuentemente para el tratamiento de efluentes que contienen compuestos recalcitrantes. Entre los POA se encuentran los procesos de oxidación Fenton: fotofenton, electro-Fenton o fotoelectro-Fenton y ozonización (Neyens & Baeyens, 2003) (Brillas, et al., 2000). La ozonización y las reacciones Fenton y fotofenton de lixiviados de baja biodegradabilidad han alcanzado valores de remoción de DQO del 25-80%, 60-72% y 70-78% respectivamente. Para todos los casos se incrementó la relación DBO5/DQO (Renou, et al., 2008). Por otra parte, los procesos avanzados de oxidación electroquímica (PAOE) se emplean con el fin de reducir la DQO, COD y el nivel de color del efluente, aunque es conveniente utilizarla en conjunto con otra técnica bien sea como pre o pos tratamiento para maximizar su eficiencia y reducir sus costos de operación (Zhao, et al., 2010).

Como alternativas de tratamiento de lixiviados los sistemas naturales se aplican desde principios de la década del 90 (Vymazal, 2009) (Vymazal & Kropfelova, 2008). Gran parte de los estudios se han centrado en la remoción de los contaminantes con mayor presencia, es decir, DQO, DBO, N-NH_4^+ , P-total y sólidos suspendidos (Vymazal, 2009) (Yalcuk & Ugurlu, 2009). Los humedales construidos (HC) representan una de estas alternativas.

En años recientes se ha estudiado la aplicación de la electrocoagulación (EC) al tratamiento de aguas residuales como tintas (Merzouk, et al., 2009), vinaza (Kannan, et al., 2006) (Dávila, et al., 2011), lixiviados ácidos de suelos contaminados con metales pesados (Meunier, et al., 2009) y lixiviados de rellenos sanitarios (Ilhan, et al., 2008). En este último caso se han reportado remociones superiores al 90%, para DQO y color; sin embargo, la utilización de densidades de corriente entre 10 y 63 mA/cm^2 para promover la coagulación e incluso la flotación de las partículas coloidales, eleva los consumos eléctricos (12 kWh/m^3 y 19 kWh/m^3) (Ilhan, et al., 2008) y puede ocasionar la pasivación de los electrodos, condición que no se evalúa en dichos estudios.

Con respecto al tratamiento de lixiviados por electrocoagulación, varias son las investigaciones desarrolladas en los últimos 14 años (Figura 1) realizadas principalmente, en Canadá, Francia y Turquía. Se destaca que en el año 2007 no se registró ninguna publicación en el tema. En el caso de Patentes y de acuerdo a una búsqueda realizada desde 1980 hasta 2011 en las bases de datos World Intellectual Property Organization (“WIPO”), European Patent Office (“EPO”) con Patent Cooperation Treaty (“PCT”) (Matheo Patent© Software), se ha observado un crecimiento en las aplicaciones para solicitud de patente (Figura 2) desde el 2010. Se destaca en Latinoamérica el proceso combinado de electrodisolución, floculación y oxidación (ElectroFloX) desarrollado y patentado en la Universidad del Valle (Machuca Martinez, et al., 2011) (Machuca Martinez, et al., 2010). Este proceso corresponde a una modificación de la electrocoagulación convencional que permite disminuir sustancialmente el consumo de electricidad.

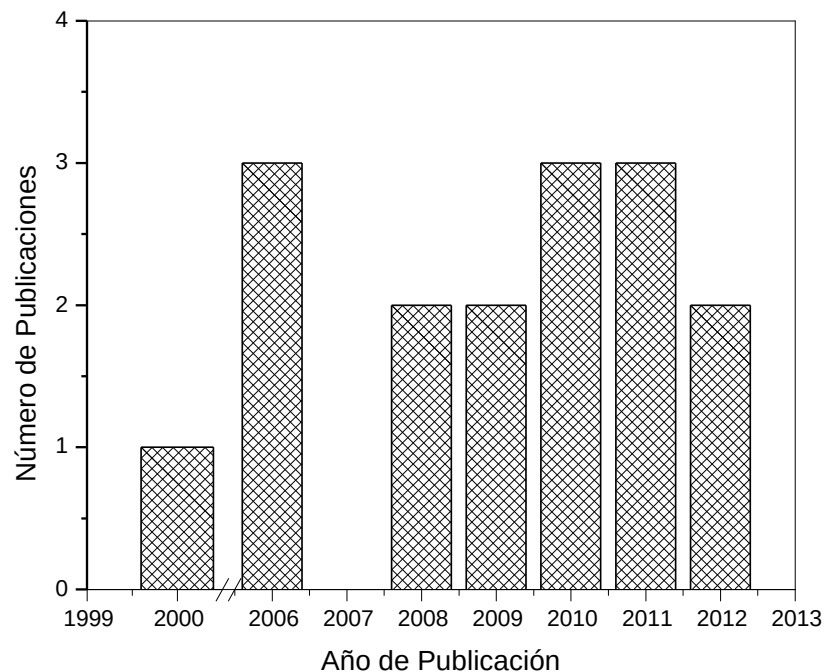


Figura 1 Publicaciones en el tratamiento de lixiviados por electrocoagulación.

Fuente: (Plataforma Engineering Village, 2013)

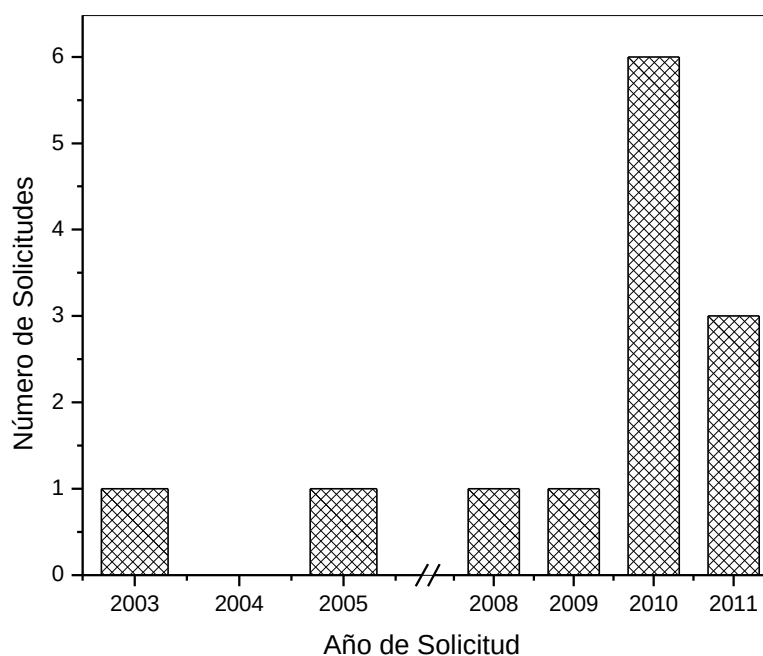


Figura 2 Solicitudes de patente EPO/PCT en electrocoagulación para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios.

Fuente: (Matheo patent© Enero, 2012)

Es importante destacar que son pocos los estudios que mencionan el consumo eléctrico requerido durante la electrocoagulación y ninguno evaluó la pasivación de los electrodos durante operación continua. La Tabla 2 muestra de manera resumida algunos artículos para efectos de comparación.

Tabla 2. Estudios de Electrocoagulación (EC) y coagulación química.

Estudio	Características	Eficiencias eliminación
(Liu, et al., 2012)	Coagulación química con: sulfato poli férrico, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para remover ácidos húmicos, DQO, color y turbidez de lixiviados (DQO inicial 10,623 mg/l, DBO5/DQO<0.13)	Reducción de DQO, color, turbidez y ácidos húmicos de 56.4%, 63.4%, 89.8%, 70.4% para sulfato poli férrico (8 g/l, pH 6). 68.7%, 93.3%, 99.0%, 80.2% para $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 g/l, pH 8) y 55.9%, 74.7%, 94.1%, 53.6% para $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (12 g/l, pH 7.5). Frente a las sales de aluminio, las sales de hierro son efectivas en menor dosis, actúan en rangos de pH más amplios y forman flóculos más pesados.
(Li, et al., 2011)	EC con electrodos de Fe y Al para remover $\text{NH}_3\text{-N}$ y DQO de lixiviados (DQO inicial 2,566 mg/l, DBO5/DQO = 0.37)	Usando electrodos de hierro, 4.96 mA/cm ² , 2,319 mg/l de Cl^- y 90 min de tratamiento. Reducciones de DQO, N- NH_3 , y DBO5 y turbidez 49.8, 38.6, 84.4 y 69.7%, respectivamente. Desempeño superior del hierro en la reducción de DQO y N- NH_3 .
(Bouhezila, et al., 2011)	EC con electrodos de Fe y Al para remover DQO, turbidez, color y nitrógeno total de lixiviados (DQO inicial 28,200–34,200 mg/l, DBO5/DQO = 0.09–0.12)	Hierro: 13% energéticamente más eficiente que Aluminio. Electrodos de hierro: 50 mA/cm ² - 30 minutos, 68%, 16%, 28% y 15% de DQO, turbidez, color y nitrógeno total, respectivamente. Consumo eléctrico con aluminio 22 kWh/m ³ y 19 kWh/m ³ de lixiviado tratado para electrodos de hierro. La producción de lodos se incrementó con electrodos de Aluminio.
(Lacasa, et al., 2011)	EC con electrodos de acero al carbono para remover nitratos de agua	Reducción casi completa de nitratos a través de adsorción en la superficie de hidróxidos. La densidad de corriente no afecta la reducción cuando se dosifica la misma cantidad de coagulante. Dosis 100 mili mol Fe^{2+} /l.
(Comstock, et al., 2010)	Coagulación/floculación con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ de lixiviados parcialmente estabilizados (DQO inicial 973-4,843 mg/l, DBO5/DQO = 0.012-0.090)	Las características del lixiviado influenciaron la reducción de materia orgánica disuelta. Mayor desempeño con 1,000 mg/l como Fe^{3+} : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{FeCl}_3$. Reducción de color > $\text{UV}_{254} > \text{COD} > \text{DQO}$.

Tabla 2. Estudios de Electrocoagulación (EC) y coagulación química (Continuación).

Estudio	Características	Eficiencias eliminación
(Labanowski, et al., 2010)	Coagulación química y EC con Al para el tratamiento de un lixiviado estabilizado (DQO inicial 380 mg/l, DBO5/DQO = 0.18).	Durante EC, la electrolisis incrementó la cantidad de componentes orgánicos hidrofílicos. Para pH 6.2 y un g Al/l, EC removió 40% y 45% mientras coagulación removió 40% y 41% de DQO y COD respectivamente
(Mariam & Nghiem, 2010)	Comparación de EC-nanofiltración con electrodos de Al y Coagulación química- Nanofiltración ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) para el tratamiento de lixiviado (COT inicial 635.8 mg/l).	Reducción de COT y turbidez: 67% y 80% para EC (257.5 mg/L de Al) y 10% y 65% para coagulación (9 mg/l de Al). Baja reducción de COT por coagulación, atribuido a la alta concentración inicial de componentes orgánicos pequeños (ácidos orgánicos). No se evidenció colmatación de las membranas después de EC. Remociones finales similares en ambos procesos.
(Ilhan, et al., 2008)	Coagulación química y EC con Fe y Al de lixiviados de Relleno Sanitario (DQO inicial 12,860 mg/l, DBO5/DQO = 0.41)	Eliminación de DQO con electrodos de hierro: 32% y 22% por EC a 34,8 mA/cm ² y coagulación química, respectivamente. Consumo de energía en EC 12.5 kWh/m ³ . Electrodo de aluminio mostraron mejor reducción de DQO y N-NH ₃ .
(Veli, et al., 2008)	Coagulación química y EC con Fe y Al para el tratamiento de lixiviado crudo y diluido (DQO inicial 4,022.5 mg/l).	Lixiviado crudo: 90%, 99% y 68% de la DQO, Color y COT y disminución en producción de lodos al utilizar EC (1,500 mg/l de Fe ²⁺). 56% ~ 70% y ~50% de la DQO, Color y COT al utilizar coagulación química (~1,400 mg/L de Fe ²⁺). El Fe ²⁺ mostró mayor capacidad de adsorción que el Fe(OH) ₂ , obtenido de la hidrólisis de FeSO ₄ .
(Valencia, et al., 2007)	Coagulación/floculación con FeCl ₃ de lixiviados estabilizados (Navarro, DQO inicial 3,552 mg/l, DBO5/DQO = 0.12)	Dosis FeCl ₃ 1,600 mg/l Reducción de DQO y color: 47% y 97% respectivamente.

Algunas investigaciones reconocen como superior el desempeño de la electrocoagulación frente a la coagulación química en el tratamiento de lixiviados, debido a que los cationes electrogenerados presentan mayor capacidad de adsorción que los provenientes de sales de hierro o aluminio (Mariam & Nghiem, 2010) (Veli, et al., 2008). En contraste, el número de publicaciones por año referentes a electrocoagulación de lixiviados sigue siendo muy inferior a las publicaciones sobre coagulación química, probablemente debido a que la segunda al tener muchos años de desarrollo, se suele acoplar a otros tipos de tratamiento como nanofiltración y procesos de oxidación avanzada. China y Estados Unidos lideran estas publicaciones (Figura 3).

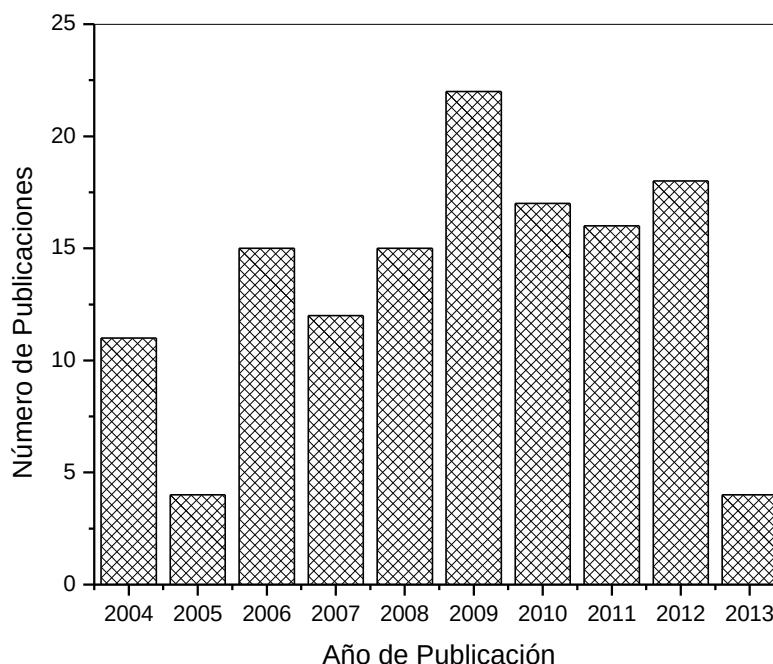


Figura 3 Publicaciones en el tratamiento de lixiviados por coagulación.

Fuente (Plataforma Engineering Village, 2013)

En general, los cationes de hierro presentan mayor desempeño en la reducción de parámetros contaminantes como DQO, color y turbidez principalmente. Lo anterior se debe a que coagulan en un amplio rango de pH como consecuencia de su doble estado de oxidación, requieren una dosificación menor y forman flóculos

más pesados (Liu, et al., 2012); además, su eficiencia energética, su gran afinidad por formar complejos con materia orgánica e inorgánica y su capacidad de adsorber aniones se consideran una ventaja frente a otros materiales (Wang, et al., 2011) (Lacasa, et al., 2011) (Voegelin, et al., 2010). A pesar de esto, de las publicaciones clasificadas en la Figura 1 sólo el 35% corresponde a Electrocoagulación con electrodos de hierro.

Por otra parte, se han utilizado sales de magnesio en el tratamiento de lixiviados crudos y pretratados con el objetivo principal de remover el nitrógeno amoniacal a través de la formación de estruvita $MgNH_4PO_4$ (a partir de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) y la adsorción de la DQO en su superficie. En un estudio acerca de la precipitación de estruvita para el tratamiento de un lixiviado joven (DQO inicial 6,000- 22,255 mg/L y $DBO_5/DQO = 0.45-0.67$) se alcanzaron reducciones del 92% y el 12% para $N-NH_3$ y DQO respectivamente a $pH=8.42$. Sin embargo, se alcanzaron reducciones más altas a través del acople de las operaciones de despojamiento ácido-lodos activados y precipitación de estruvita (Kabdasli, et al., 2008).

3.1.1 Caso del Valle de Cauca. En la actualidad, el Valle del Cauca cuenta con tres rellenos sanitarios legales: Navarro, Yotoco y Presidente. El primero, a pesar de estar clausurado sigue produciendo lixiviados; los otros dos tienen una vida útil estimada de 31 años. Presidente y Yocoto tienen entre 5 y 7 lagunas de lixiviados y el primero actualmente cuenta con un prototipo de tratamiento de lixiviados mediante osmosis inversa en prueba desde el año 2012.

De acuerdo a un estudio realizado en el año 2008 por Bugaseo S.A ESP, empresa operadora del relleno sanitario Presidente (San Pedro), donde se disponen las basuras de 16 municipios del Valle del Cauca, la carga contaminante del lixiviado del relleno es biodegradable, aunque los niveles de mercurio, cromo hexavalente (Cr^{6+}) y fenol, sobrepasan la norma de vertido establecida en el Decreto 1594 de

1984. En ese momento se contemplaba la necesidad de implementar además de un sistema de tratamiento básico, un tratamiento de afinación para remover dichas sustancias. En este mismo estudio, se estimó de acuerdo a un modelo de balance hídrico, que la producción total de lixiviados en el relleno entre 2008 y 2018 no superaría 2.5 L/s (Bugaseo, 2009). Actualmente en el relleno sanitario Presidente se encuentran en prueba prototipos de osmosis inversa que probablemente tienen por objetivo la implementación posterior de un sistema de evaporación por compresión mecánica de vapor, tal como fue mencionado en el informe.

Actualmente, el Grupo de Investigación de Saneamiento Ambiental (GISAM) de la Universidad del Valle, realiza monitoreos continuos en el relleno sanitario Presidente con el fin de caracterizar sus lixiviados en el marco de proyectos de investigación sobre el desarrollo de lagunas anaerobias de alta tasa, reactores UASB y humedales de flujo subsuperficial, para la reducción de la contaminación hídrica a través de la aplicación de tecnologías biológicas para el tratamiento de aguas residuales. Un histórico de los datos recopilados por GISAM suministrados para esta investigación, se consignan en la Tabla 3 y la Tabla 4.

Tabla 3. Caracterización lixiviado: Relleno sanitario Presidente Febrero-Abril 2010

PARAMETRO PARA LX CRUDO	2010						
	feb-23	mar-01	mar-08	mar-15	mar-23	mar-29	abr-05
pH	-	-	-	-	-	8.6	8
DQO (mg O ₂ /l)	5,367	6,141	6,537	6,811	6,537	7,228	6,000
Cadmio (mg /l)	<0.53	<0.53	<0.53	<0.53	<0.53	<0.53	<0.53
Cromo VI (µg /l)	<2.87	<2.87	<2.87	<2.87	<2.87	<2.87	<2.87
Mercurio (µg /l)	<0.48	<0.48	<0.48	14	<0.48	<0.48	50.6
NTK (mg/L)	2,297	2,016	1,727	1,962	1,990	1,772	1,757
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	1,835	1,856	1,995	1,883	1,712	1,425	1,572
Plomo (mg /l)	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Caudal promedio (l/s)	1.32	1.22	1.21	1.38	1.19	1.95	-

Tabla 4 Caracterización lixiviado: Relleno sanitario Presidente abril-junio 2011

PARAMETRO	2011			
	abr-26 (1)	abr-26*** (2)	abr-28*	jun-03**
pH	-	9.17	-	8.26
Temperatura promedio (°C)	-	-	-	36
DBO ₅ (mg O ₂ /l)	2,194	-	8,520	2,978
DQO (mg O ₂ /l)	8,769	59,718	14,349	6,586
Cadmio (mg /l)	-	-	-	<0.0096
Cromo VI (µg /l)	-	-	-	58
Hierro (mg /l)	-	30.27	-	10.08
Mercurio (µg /l)	-	-	-	<0.96
Nitritos (mg /l)	-	-	-	0.682
NTK (mg /l)	-	-	-	1,703
Nitrógeno amoniacal (mg /l)	-	510	-	1,269
Plomo (mg /l)	-	-	-	<0.054
Sulfatos (mg SO ₄ /l)	-	-	-	41.2
Caudal promedio (l/s)	-	-	-	0.859
DBO ₅ /DQO	0.25	-	0.59	0.45
Alcalinidad CaCO ₃ (mg /l)	-	-	-	10,458
DQO soluble (mg O ₂ /l)	-	-	-	5,958

*Muestras de lixiviado crudo

*Muestreo realizado por el Grupo de investigación GAOX y análisis realizado por el laboratorio EcoQuímica Ltda.

**Muestreo y caracterización realizado por el Grupo de investigación GAOX.

De acuerdo con las caracterizaciones presentadas, es posible afirmar que el índice de biodegradabilidad (DBO₅/DQO) del lixiviado crudo del relleno sanitario Presidente fue, en el periodo del año 2011, mayor a 0.4; con excepción de la muestra 1 tomada el 26 de abril que correspondió a una laguna de estabilización. De acuerdo con este índice, el lixiviado crudo del relleno sanitario Presidente se clasifica como joven, mientras la muestra 1 del 26 de abril corresponde a un lixiviado de edad intermedia.

3.2 LIXIVIADOS

El Lixiviado se define como "cualquier líquido que percole a través de los residuos depositados y que sea emitido o esté contenido en un vertedero", posee diferentes tipos de compuestos orgánicos e inorgánicos, ácidos grasos volátiles, pesticidas y sustancias húmicas (Rocha, et al., 2011) (Li, et al., 2011) (Comstock, et al., 2010);, así como metales pesados (Pb, Hg, Cr, Ni, Cd) y nitrógeno amoniacal (N-NH_4^+).

Las sustancias húmicas (ácidos húmicos, fúlvicos y huminas) hacen referencia al producto último de la descomposición (humificación) natural aerobia de toda la materia orgánica en presencia de agua; se caracterizan por su apariencia amorfa, compleja, macromolecular y polimérica y por poseer carga superficial negativa en el rango de pH de las aguas naturales (Bob & Walker, 2001). Estas sustancias son indeseables ya que confieren olor, sabor y color al agua, incrementan los requerimientos químicos para oxidación, coagulación y desinfección; además, cuando penetran fuentes de agua subterránea reducen la cantidad de oxígeno disuelto, por lo que suelen esperarse condiciones de bajo potencial de óxido-reducción (Zouboulis, et al., 2004).

Las sustancias húmicas representan la mayor fracción orgánica en los lixiviados de rellenos sanitarios (Wu, et al., 2010) y entre ellos, la fracción hidrofóbica representa el mayor contenido de carbono orgánico disuelto (Labanowski, et al., 2010).

La materia orgánica presente en lixiviados puede clasificarse en tres fracciones: la fracción de componentes simples de bajo peso molecular fácilmente biodegradables como hidrocarburos, proteínas, polisacáridos, ácidos orgánicos principalmente ácidos grasos, amino ácidos y alcoholes; la fracción de ácidos húmicos y la fracción de ácidos fúlvicos (Labanowski, et al., 2010) sustancias que

aparecen durante el proceso de estabilización de los componentes orgánicos biodegradables presentes en la masa de sólidos de un relleno sanitario.

Los ácidos húmicos tienen como principal característica su complejidad y heterogeneidad (Figura 4); están compuestos de sustancias aromáticas y componentes de alto peso molecular de origen celulósico (Labanowski, et al., 2010) y se consideran precursores de subproductos de desinfección como los trihalometanos, potenciales cancerígenos (Wu, et al., 2010) (Zouboulis, et al., 2004). Por otra parte, pueden unirse con metales y contaminantes orgánicos como pesticidas, herbicidas e insecticidas (Zouboulis, et al., 2004).

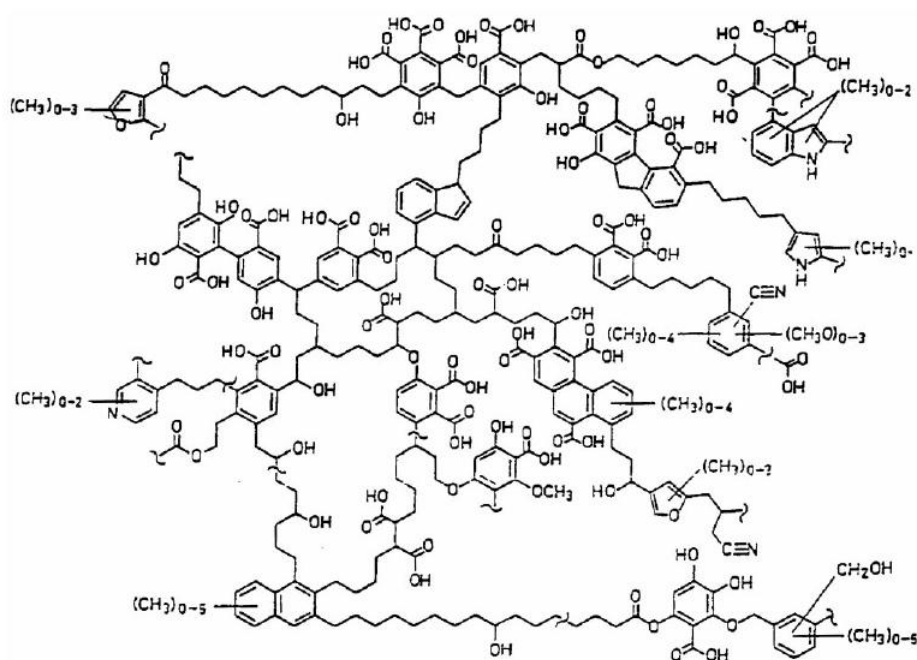


Figura 4 Esquema de la estructura de ácidos húmicos (Schulten and Schnitzar 1993).

Tomado de (McGarry & Baker, 2000)

La adsorción de los ácidos húmicos en la superficie de oxihidróxidos está influenciada por el pH, así como por interacciones electrostáticas, es decir, por el

carácter hidrofílico e hidrofóbico de las sustancias y el mecanismo de intercambio de ligandos (Petrovic, et al., 1999).

Los ácidos fúlvicos (Figura 5) son moléculas de relativo bajo peso molecular, extremadamente complejas y solubles en agua a cualquier pH; contienen aminas y gran proporción de grupos aromáticos con radicales -OH y -COOH, así como otros grupos ricos en oxígeno (Petrovic, et al., 1999).

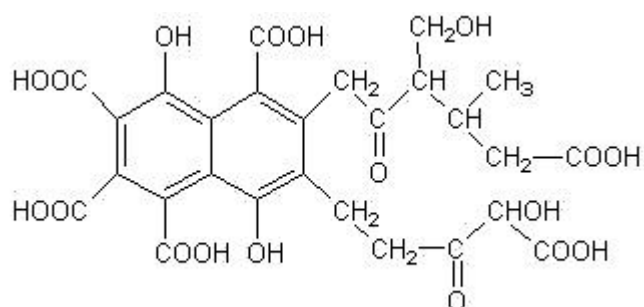


Figura 5 Estructura hipotética de los ácidos fúlvicos propuesta por Buffle.

Tomado de (Buffle, et al., 1977)

Las sustancias hidrofílicas corresponden al carbono orgánico disuelto de bajo peso molecular no biodegradable (Labanowski, et al., 2010). En los lixiviados, es la fracción orgánica más difícil de remover y usualmente deben aplicarse tratamientos posteriores de oxidación para alcanzar su mineralización.

Por otra parte, la materia orgánica hidrofóbica se mueve más fácilmente dentro de la interfase óxidos de hierro-agua por lo que pueden adsorberse en la superficie de los flóculos y componentes que presentan alto peso molecular; es decir, son susceptibles de removerse mediante mecanismos de floculación por barrido. Por otra parte, su adsorción depende de la formación de complejos con el hierro (Choo & Kang, 2003) lo indica que además son susceptibles de removerse mediante mecanismos de floculación por intercambio de ligandos; en este contexto es importante tener en cuenta que estos mecanismo se ven reducidos al

incrementarse el pH ya que los grupos funcionales se desprotonan (Bob & Walker, 2001).

3.3 ELECTRODISOLUCIÓN

La electrodisolución es un proceso de corrosión que se lleva a cabo de manera acelerada en un medio ácido y a potenciales menores a los de evolución de oxígeno; en ella, se generan cationes provenientes de la oxidación de un ánodo de sacrificio, usualmente de hierro o de aluminio; simultáneamente se forman iones OH^- e hidrógeno gaseoso en el cátodo. En contraste con lo que se realiza en la electrocoagulación, la electrodisolución no pretende desestabilizar los contaminantes suspendidos, emulsionados o disueltos por medio de la floculación o la flotación paralelas a la disolución del metal, esto para evitar la pasivación de los electrodos (Mansouri, et al., 2011).

Las reacciones que toman lugar durante la electrodisolución (Figura 6) dependen del potencial de la reacción y por lo tanto la densidad de corriente. Éstas pueden ser:

Ánodo:



Cátodo:



La velocidad de reacción dependerá de la velocidad de consumo de H^+ para la generación de H_2 . Esta reacción ocurrirá rápido para bajos valores de pH (ácidos fuertes), en consecuencia se incrementa la velocidad de corrosión del hierro.

Otras reacciones fisicoquímicas que pueden ocurrir son ((Mollah, et al., 2004):

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

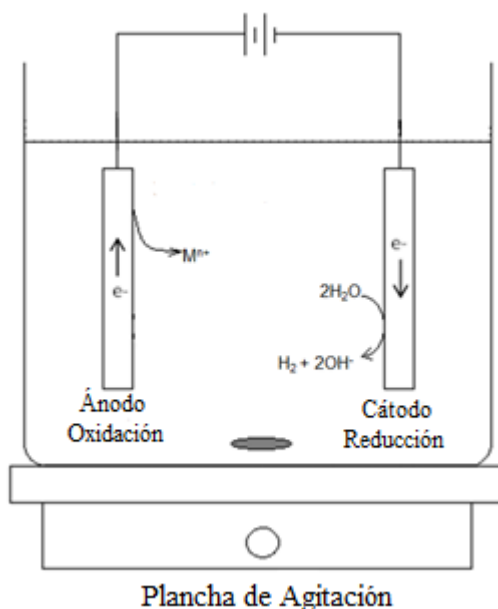


Figura 6 Celda de electrodisolución.

La densidad de corriente (corriente aplicada por unidad de área anódica sumergida) está relacionada con el potencial electroquímico de las reacciones que ocurren en una celda de configuración determinada, por lo tanto, influye en la cantidad de cationes dosificados en el medio (Emamjomeh & Sivakumar, 2009) y afecta directamente la eficiencia del proceso de electrodisolución. Por otro lado, el incremento de la temperatura favorece la cinética de la reacción y por lo tanto, la eficiencia de corriente.

Asimismo, el pH y las sustancias en solución determinan el tipo de especies iónicas que se forman y que actuarán como coagulantes (Moreno-Casillas, et al., 2007), al tiempo que influyen en el tipo de ataque químico sufrido por el electrodo (corrosión metálica) (Huang, et al., 2009) (El-Nagga, 2006).

En condiciones de equilibrio electroquímico y cuando no se ha impuesto un campo eléctrico, los potenciales observados están determinados por las propiedades termodinámicas del sistema. La interfase se encuentra en un equilibrio dinámico que implica el paso de cargas eléctricas en uno y otro sentido a igual velocidad. La densidad de corriente hacia uno u otro lado se denomina densidad de corriente de intercambio (J_0) y se encuentra asociada a un potencial de equilibrio E_0 .

$$J_0 = J_a = -J_c \quad \text{Ec. 4}$$

El alejamiento del potencial de equilibrio por el paso de corriente se denomina polarización, mientras la magnitud que indica cuan alejado está el sistema del equilibrio se denomina sobrepotencial:

$$\eta = E_j - E_0 \quad \text{Ec. 5}$$

El potencial necesario para que circule una corriente, tiene un componente anódico, un componente catódico y un componente óhmico (iR), correspondiente a la caída de potencial debido a la resistencia de la solución y los conductores electrónicos; debido a estas barreras energéticas es necesario aplicar potenciales mayores al potencial termodinámico para que ocurra una reacción electroquímica:

$$E_{ap} = E_a - E_c + iR = E_{a(j=0)} + \eta_a - E_{c(j=0)} + \eta_c + iR \quad \text{Ec. 6}$$

Las polarizaciones en las reacciones electroquímicas están asociadas a los siguientes procesos:

- La transferencia de masa, desde y hacia la superficie de electrodo (sobrepotencial por transferencia de masa).
- La velocidad de transferencia de electrones en la superficie (sobrepotencial por transferencia de carga eléctrica).
- Reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de electrones (sobrepotencial asociado con reacciones precedentes).
- Fenómenos de superficie como adsorción, desorción, electrodeposición (formación o ruptura de una red cristalina, formación de óxidos, formación y desprendimiento de burbujas).

El termino iR puede reducirse al aumentar la conductividad de la solución o el área de los electrodos y también al disminuir la distancia entre los mismos. Por otra parte, el sobrepotencial por concentración también conocido como sobrepotencial por limitaciones de transferencia de masa o por difusión, se reduce al aumentar la turbulencia de la solución, es decir la masa de iones metálicos transportados desde la superficie del ánodo al seno de la solución y viceversa.

El sobrepotencial cinético, también llamado sobrepotencial de activación o por transferencia de carga eléctrica, tiene su origen en la barrera de energía de activación para reacciones de transferencia de electrones, éste es particularmente alto para la evolución de gases (generación de hidrógeno y oxígeno) sobre ciertos electrodos y se incrementa conforme aumenta la densidad de corriente.

En el caso de la disolución electroquímica de ánodos de sacrificio en aguas residuales para procesos de electrocoagulación, se han utilizado distancias de electrodos entre 0.2 cm y 6.5 cm (Lakshmanan, et al., 2009) (Ilhan, et al., 2008), sin embargo, cuando la distancia es muy pequeña ($\ll 1$ cm) pueden presentarse atascamientos por deposición del lodo sobre la superficie de los electrodos, impidiendo la circulación del medio acuoso y la generación de turbulencias que facilitan el transporte de masa (Arango Ruiz & Gárces Giraldo, 2007). Por otra

parte, tampoco es recomendable utilizar distancias muy grandes debido a que el voltaje de la celda y por lo tanto el consumo energético, varía linealmente tanto con la densidad de corriente como con la distancia entre electrodos (Mouedhen, et al., 2007). No obstante lo anterior, la selección de la distancia entre electrodos a menudo se basa en ensayos experimentales.

3.3.1 Mecanismo de electrodisolución de hierro en ácido sulfúrico. La reacción de disolución anódica es dependiente del pH, del potencial, de los aniones presentes en la solución y de la estructura superficial del material (Li, et al., 1996) (Vukovic, 1996). Las superficies metálicas policristalinas como la del hierro están constituidas por pequeños cristales o granos, poco homogéneos y con marcadas discontinuidades en los límites de grano, bordes y otros. Esto y la existencia de impurezas, causa que la superficie se divida en diferentes microrregiones cuyo comportamiento electroquímico depende de la orientación del cristal, la microrugosidad y la densidad local. Por estas razones se dice que la reacción de transferencia de carga de iones metálicos en la disolución anódica de hierro se lleva a cabo preferencialmente en los llamados sitios superficiales activos, constituidos principalmente por bordes o esquinas (Li, et al., 1996).

Los procesos de laminado en frío en metales son deseables para aplicaciones de disolución anódica debido a que ocasionan altas deformaciones en el material, lo que permite incrementar su resistencia mecánica al mismo tiempo que incrementa su reactividad. Por el contrario, los procesos de laminado en caliente o annealing homogenizan la superficie incrementando su resistencia a la corrosión.

En las curvas de polarización de los procesos de disolución anódica se identifican diferentes zonas asociadas con procesos electroquímicos diferentes. La Figura 7 muestra la polarización anódica de acero al carbono en una solución 0.5 M de ácido sulfúrico, en ella, la zona de disolución activa se localiza en una región cercana al potencial de corrosión, caracterizada por el incremento de la corriente

con el potencial anódico (puntos 2-4), mientras la transición a la prepasivación se encuentra demarcada por oscilaciones de corriente y la presencia de un máximo (punto 5), desde el cual continua un drástico decrecimiento de la corriente producto de la formación espontánea, crecimiento y estabilidad de una capa de óxido en la superficie del electrodo; a este fenómeno de bloqueo parcial de los procesos de corrosión se le conoce como *pasivación* (región pasiva: puntos 6A y 6B). Por otro lado, elevados potenciales anódicos se relacionan con la zona de transpasivación donde se genera la ruptura de las películas pasivantes generalmente debido a la producción de oxígeno (puntos >6B).

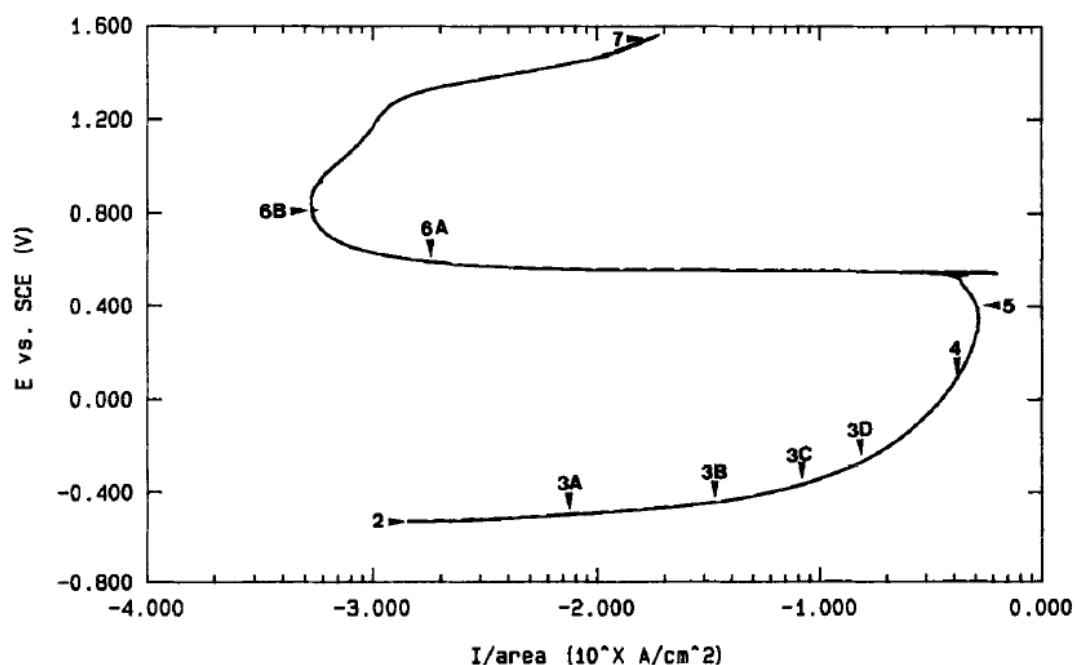
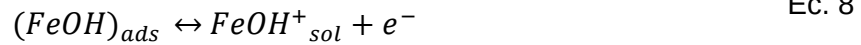
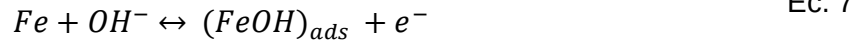


Figura 7 Polarización anódica de acero al carbono en 0.5 M H_2SO_4

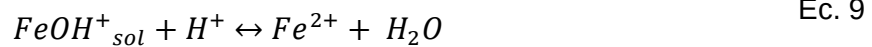
Tomado de (Li, et al., 1996)

El mecanismo de corrosión del hierro en medios ácidos ha sido ampliamente estudiado y se aceptan como generales las teorías del mecanismo no catalítico de Bockris, Drazic y Despic (mecanismo BDD) y el mecanismo catalítico de Heusler (Vukovic, 1996). De acuerdo al primero, la velocidad del proceso anódico

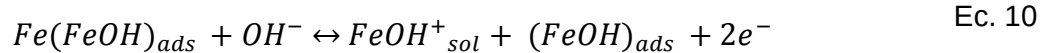
se encuentra determinada por disolución de un complejo activo adsorbido sobre la superficie del metal (Ec. 8):



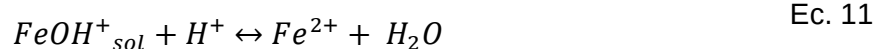
Posteriormente, los iones $FeOH^+$ producidos se convierten en iones ferrosos a través de una etapa rápida:



Por otra parte, en el mecanismo catalítico la etapa determinante de la velocidad de reacción es la asociada con el complejo formado en la Ec. 7 ligado a un átomo de hierro:



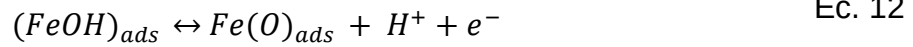
Nuevamente, los iones $FeOH^+$ producidos se convierten en iones ferrosos:



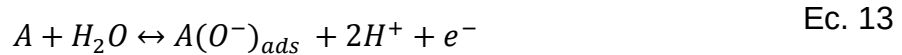
En contraste, en medio alcalinos se producen dos complejos adsorbidos del mismo tipo en reacciones consecutivas, que posteriormente forman $Fe(OH)_2$ (Ateya, et al., 2002).

En la zona de prepasivación y pasivación el complejo adsorbido da origen a un óxido de hierro adsorbido sobre los sitios activos de la superficie del electrodo, cuya concentración crece con el potencial (Li, et al., 1996). La formación de películas de $Fe(O)$ inhibe el proceso de disolución metálica e impone limitaciones

por transferencia de masa en el proceso, reduciendo la corriente anódica o incrementando el potencial requerido en condiciones galvanostáticas.



En la zona de transpasivación es posible que se incremente súbitamente la corriente anódica como consecuencia de la evolución de oxígeno en sitios superficiales característicos indicados como A (Li, et al., 1996):



En procesos de electrodisolución la evolución de oxígeno es indeseada debido que la energía del sistema se invierte en la producción de oxígeno en lugar de invertirse en la producción de cationes de hierro, por el contrario, en los procesos de electrocoagulación, la evolución de gases beneficia la flotación de las partículas coloidales a costa de consumos eléctricos elevados.

3.4 COAGULACIÓN/FLOCULACIÓN

La coagulación/floculación es un proceso fisicoquímico en el que se agregan cationes metálicos en forma de sales inorgánicas solubles en la suspensión (agua residual o efluente acuoso) y se modifica el pH para promover la remoción de material orgánico no biodegradable, materia orgánica disuelta y químicos orgánicos. La coagulación se refiere al proceso de desestabilización de las partículas suspendidas de modo que se reduzcan las fuerzas de repulsión entre

ellas. Mientras que la floculación tiene relación con los fenómenos de transporte dentro del líquido que permiten que una masa de coágulos (flóculo) sea suficientemente grande y pesada como para sedimentar. Usualmente se utiliza sulfato de aluminio, cloruro férrico o policloruro de aluminio para formar complejos metálicos que se adhieren a las partículas coloidales para luego precipitarlas como flóculos.

En la coagulación química de lixiviados se ha comprobado que la remoción de componentes orgánicos de alto peso molecular (fracción hidrofóbica) se ve favorecida (Mahmud & Hossain, 2012), y que la clasificación de los lixiviados no provee información suficiente acerca de la eficacia de los tratamientos fisicoquímicos (Comstock, et al., 2010).

Las características de una solución tratada por coagulación/flotación pueden verse influenciadas por las siguientes variables:

pH: Las sustancias en solución y el pH determinan el tipo de especies iónicas que se forman y que actuarán como coagulantes (Moreno-Casillas, et al., 2007). Además, el pH puede promover la precipitación de especies y afecta la carga superficial de las partículas y por lo tanto su habilidad para aglomerarse. Si el pH no se encuentra dentro del rango adecuado, la floculación es pobre y afecta la clarificación, puesto que los complejos metálicos pueden re disolverse.

Dosis de coagulante: La cantidad del coagulante influye en la carga superficial de los coloides por lo que puede incrementar la turbidez residual después del tratamiento. bajas concentraciones de coagulante pueden reducir los mecanismos de coagulación por adsorción y formación de puentes químicos y además reducir los mecanismos de floculación por barrido. El aumento en la concentración del coagulante aumenta el volumen del floculo lo que reduce su densidad y por lo tanto su velocidad de sedimentación (Larue & Vorobiev, 2003).

Agitación: El grado de agitación de la mezcla durante la adición del coagulante determina si la coagulación es completa. En la primera etapa la agitación debe ser energética y de corta duración (60 seg., máx.), con el objetivo de asegurar la dispersión total del coagulante en la mezcla. En la segunda etapa, la agitación debe ser lenta para promover la nucleación y posteriormente el crecimiento y aglomeración de los flóculos recién formados, lo que les permite aumentar su tamaño y peso, facilitando su sedimentación. Un mezclado intenso por el contrario, puede romper los flóculos.

Temperatura: La variación de la temperatura del agua puede afectar los procesos de transporte o velocidades de colisión de las partículas a través de cambios en la viscosidad o en la energía de mezcla disipada en el agua. Además, la temperatura influye en la velocidad de las reacciones de hidrólisis, la precipitación y la solubilidad de los hidróxidos metálicos (Duan & Gregory, 2003).

Dilución: La dilución de una mezcla se encuentra relacionada con la fuerza iónica de la misma; al diluirse una muestra, también se modifican la densidad y la viscosidad de la solución lo que permite promover la agregación a través de mecanismos de neutralización de carga; sin embargo, los mecanismos de formación de complejos a través de puentes químicos, se ven reducidos por efecto de la dispersión de las especies encargadas de promover la coagulación.

3.4.1 Química de los coloides. Los coloides son partículas en suspensión de 1-100 nm que están presentes en gran variedad de aguas y efluentes industriales. La carga superficial de las partículas dependiente del pH, puede impedir que las partículas se aproximen unas a otras haciendo que permanezcan estables en suspensión, por lo cual es necesario alterar algunas características de la suspensión para promover la desestabilización.

El modelo de la doble capa permite visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión entre coloides y contraiones (Figura 8).

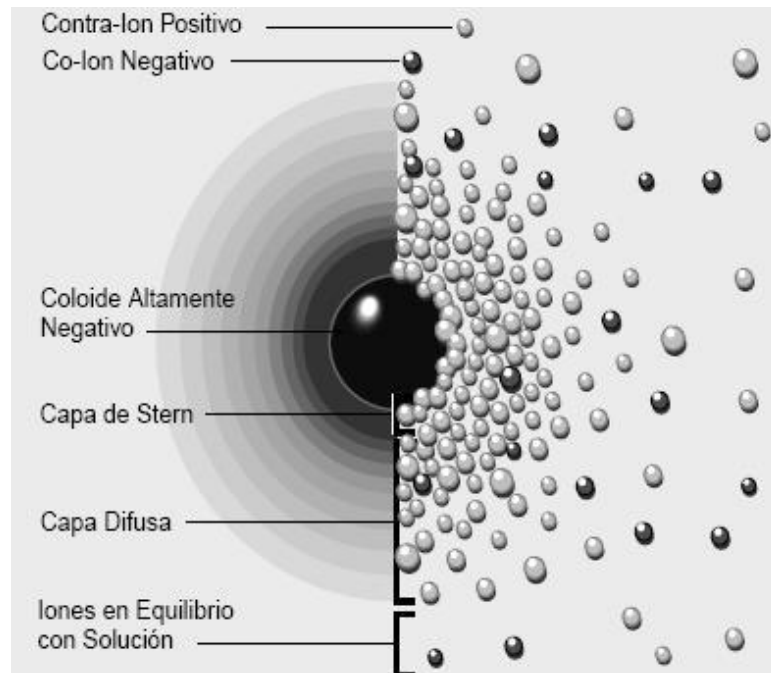


Figura 8 Configuración de la doble capa

Tomado de: Zeta-Meter Inc., 2009 en línea: www.zeta-meter.com/redchile.pdf

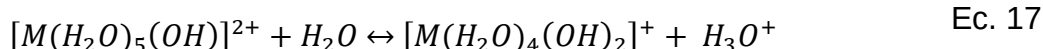
La desestabilización de las partículas coloidales puede lograrse mediante tres tipos de mecanismos: La neutralización de cargas, la coagulación por puente químico o la floculación por barrido; estos mecanismos involucran fenómenos electrostáticos, de adsorción/desorción e incluso fuerzas esteáricas. En la neutralización de cargas, el incremento en la concentración de contraiones disminuye o elimina por completo la barrera energética de repulsión entre las partículas haciendo que la interacción neta entre ellas tienda a atraerlas. Usualmente, para potenciar este mecanismo se emplean especies hidrolizables como Fe^{3+} y Al^{3+} que generan iones metálicos complejos y solubles del tipo $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. Los iones metálicos pueden formar iones complejos metálicos polinucleares (Duan &

Gregory, 2003) que actúan promoviendo la floculación por barrido a través de una red tridimensional y porosa que atrapa coloides y los precipita debido al peso.

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 (Xiao, et al., 2009) (Larue & Vorobiev, 2003). Por otra parte, la floculación por formación de puentes químicos o ligandos de coordinación, está relacionada con la adsorción química de las partículas coloidales sobre moléculas poliméricas.

3.4.2 Complejos de hierro. Los cationes de hierro en agua forman acua-complejos hexacoordinados $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, en los que la polarización de las moléculas de agua depende del estado de oxidación y del tamaño del catión (Jolivet, et al., 2006); esto hace que los complejos férricos sean más ácidos que los complejos ferrosos; por lo tanto, la sustitución de moléculas coordinadas de agua por iones hidroxilo en los acua-complejos ocurre en un rango distinto de pH. La hidroxilación de Fe^{2+} en agua ocurre a temperatura ambiente alrededor de pH 7-9 mientras que para Fe^{3+} ocurre a pH entre 4-5 (Jolivet, et al., 2006).

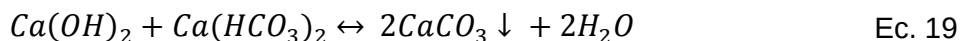
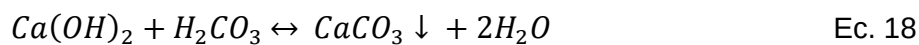
Los complejos hidroxilados no son estables como especies monoméricas en solución por lo que condensan a través de la sustitución nucleofílica ocasionada por los ligandos hidroxilo. Para complejos acuo-hidroxo, $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{6-h}]^{(z-h)+}$, la condensación procede por eliminación de una molécula de agua y la formación de puentes hidroxilo, proceso denominado *olación* (Jolivet, et al., 2006). El incremento del pH promueve la formación de especies polinucleares insolubles que precipitan ocasionando coagulación por barrido.



Se ha comprobado que la cinética de oxidación de las especies ferrosas por medio de oxígeno disuelto, se acelera marcadamente en medio alcalino (Morgan & Lahav, 2007) y se obtienen oxi-hidróxidos férricos (Génin, et al., 2006), útiles como material adsorbente en aguas residuales (Streat, et al., 2008). En la oxidación parcial de las especies ferrosas se obtienen hidróxidos de doble capa denominados “herrumbre verde” (oxi-hidroxidos ferroso-férrico) que se caracterizan por su alta capacidad para remover aniones (Ruby, et al., 2010). La oxidación de las especies de hierro puede producir hematita, magnetita, lepidocrocita y goethita dependiendo del pH, la concentración de la solución, la temperatura y la velocidad de oxidación (Morgan & Lahav, 2007).

3.4.3 Alcalinización. En términos generales, la cal incluye la cal viva (CaO), la cal hidratada $Ca(OH)_2$ y la cal dolomítica, sin embargo, las dos primeras son las más usadas en el tratamiento de aguas (Semerjian & Ayoub, 2003). El $Ca(OH)_2$ suele utilizarse como modificador de pH y adsorbente debido a su bajo costo; actúa como precipitante de fosfatos, y trazas de metales; además, actúa como un coagulante para la remoción de sólidos suspendidos y material coloidal en aguas municipales y como un potente bactericida al destruir la pared celular y la membrana de diversos tipos de bacterias. También se ha reportado que es efectivo para la remoción de color, DQO (El-Gohary & Tawfik, 2009), y la remoción simultánea de fosfatos y amoníaco a través de la formación de $CaNH_4PO_4 \cdot 4H_2O$ (Quan, et al., 2010).

El $Ca(OH)_2$ permite precipitar el carbonato presente en aguas altamente alcalinas, en un rango de pH de 9.1 a 9.5 y además, remover partículas coloidales a través del mecanismo de coagulación por barrido (Semerjian & Ayoub, 2003):



La efectividad de la cal en la clarificación de aguas residuales depende de la composición de las aguas, principalmente su alcalinidad, la concentración de la cal así como su tamaño, ya que la fineza de las partículas determina su velocidad de reacción; además debe considerarse su pureza y su solubilidad.

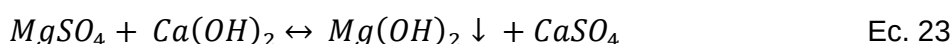
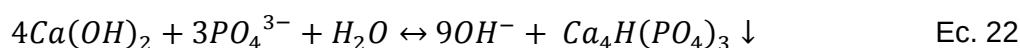
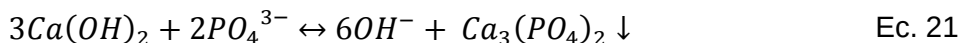
Ismail y colaboradores (2012) reportaron un ligero mejoramiento de las reducciones de fosfatos, sólidos suspendidos y DQO al utilizar conjuntamente sulfato ferroso y 20 mg/L de $Ca(OH)_2$ para el tratamiento aguas residuales municipales mediante coagulación/floculación con un sistema de agitación hidráulico a pH 6 - 6.5 (Ismail, et al., 2012).

3.4.5 Coagulación/floculación con magnesio. Los iones magnesio provenientes de varias sales inorgánicas $MgSO_4$, $MgCl_2$ o $MgCO_3$, se han utilizado como coagulante para la clarificación de aguas residuales industriales alcalinas y municipales. La precipitación de magnesio como $Mg(OH)_2$ que comienza aproximadamente a pH 9.5 y se completa a pH entre 11.0 y 11.5, influencia fuertemente la reducción de color, turbiedad, nitrógeno amoniacal, nitrógeno, sólidos suspendidos, DQO, DBO5 y fosfatos (Semerjian & Ayoub, 2003).



El $Mg(OH)_2$ posee gran área superficial y carga superficial positiva con lo que actúa como un poderoso y eficiente coagulante al atraer las partículas con carga opuesta y removerlas por adsorción (El-Gohary & Tawfik, 2009) (Semerjian & Ayoub, 2003).

Se ha reportado que el uso combinado de $Mg(OH)_2$ y $Ca(OH)_2$ mejora las eficiencias de remoción de color, fosfatos, TOC y DQO (El-Gohary & Tawfik, 2009). Por otra parte, el $Mg(OH)_2$ en conjunto con especies insolubles de hierro con cargas superficiales negativas, promueven adicionalmente mecanismos de coagulación por barrido con lo que remueven coloides de gran tamaño.



3.5 PROCESO COMBINADO DE ELECTRODISOLUCIÓN-FLOCULACIÓN

La electrodisolución y floculación es un proceso secuencial de operaciones separadas de producción electroquímica de hierro como coagulante y su posterior floculación. La etapa de electrodisolución de acero al carbono (Figura 9) puede llevarse a cabo directamente sobre el lixiviado (In situ) o en una matriz externa (Ex situ); esto último con el objetivo de reducir los procesos de pasivación y ensuciamiento de los electrodos debidos a la formación de óxidos que el alto pH del lixiviado promueve y a la presencia de materia orgánica.

En el proceso de electrodisolución in situ, el hierro del acero al carbono se electrodisuelve directamente sobre un lixiviado cuyo pH ha sido modificado mediante la adición de ácido sulfúrico. Posteriormente se realiza la alcalinización/coagulación agregando lechada de cal. En la etapa de floculación se utiliza un polímero conocido como la poliacrilamida (PAM) para promover el crecimiento de los flóculos y su posterior precipitación, de lo que obtiene un lodo y un clarificado.

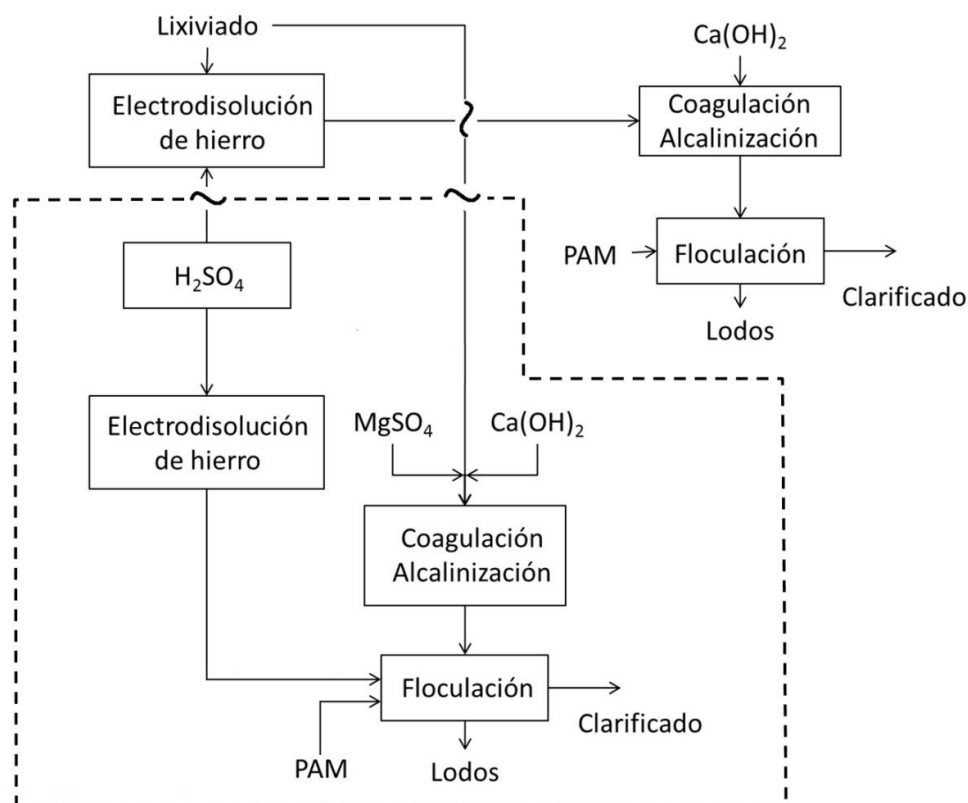


Figura 9 Diagrama de bloques del proceso de electrodisolución y floculación

Por otra parte, el proceso de electrodisolución ex situ se realiza sobre una matriz externa (solución de ácido sulfúrico) que promueve la corrosión química además de la electrodisolución. En la etapa de alcalinización/coagulación, se adiciona una fuente de magnesio al lixiviado y se modifica el pH utilizando lechada de cal para formar el adsorbente hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Posteriormente, la solución concentrada de hierro obtenida de la electrodisolución, se mezcla con el lixiviado de la etapa anterior y se adiciona poliacril amida (PAM) para favorecer el crecimiento de los flóculos y su precipitación. De esta última etapa se obtiene el lodo y el clarificado.

La selección de una ruta u otra del proceso combinado de electrodisolución y floculación, depende de los fenómenos fisicoquímicos que deseen favorecerse y del requerimiento de insumos y de energía eléctrica.

4 METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan los materiales (Tabla 5), equipos (Tabla 6), técnicas y métodos analíticos utilizados y se detallan los procedimientos adelantados durante los ensayos. La Figura 10 contiene un esquema donde se resume cada una de las etapas del estudio.

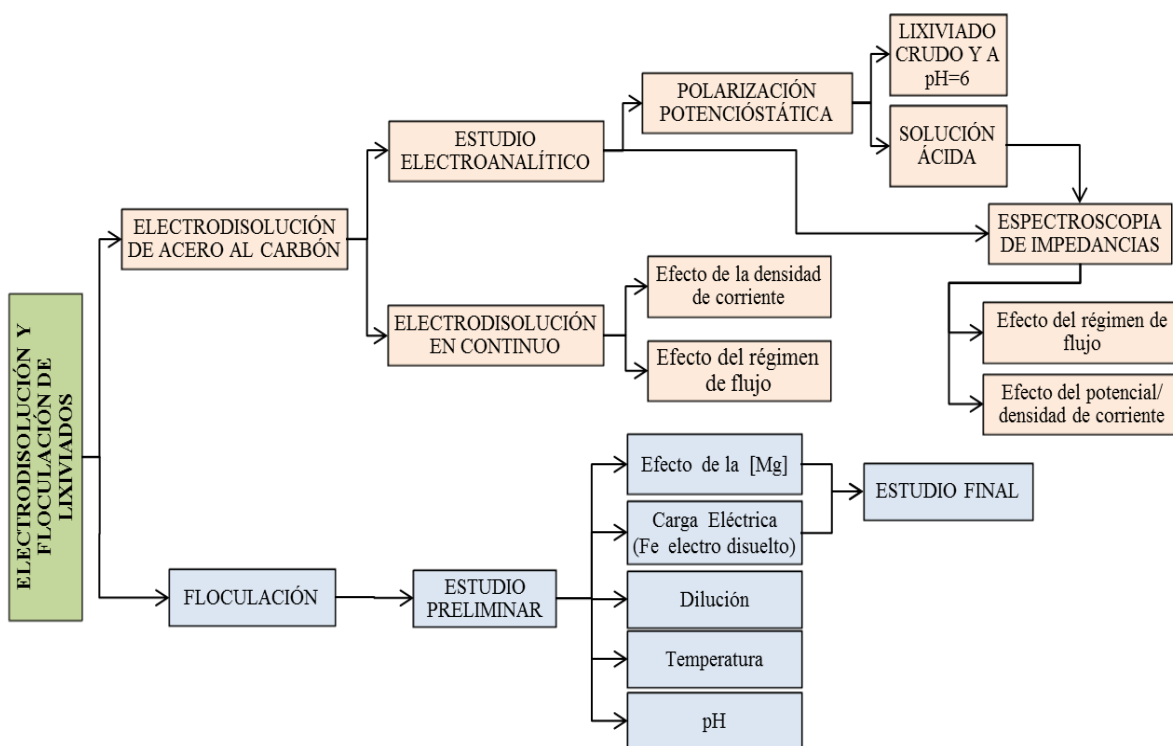


Figura 10 Diagrama de Flujo de la metodología empleada.

Para llevar a cabo los experimentos de floculación se utilizó un diseño experimental preliminar que tuvo por objetivo establecer las variables de operación y las interacciones que tenían mayor efecto sobre la turbidez y el color; y adicionalmente, delimitar el rango de operación de cada variable. En el diseño experimental final se estudio el efecto de las variables seleccionadas en el diseño preliminar en la reducción de DQO, COD, turbidez y color utilizando un nivel adicional e incluyendo un punto cero.

4.1 MATERIALES

Las determinaciones cuantitativas se llevaron a cabo empleando reactivos grado analítico mientras que para las operaciones de lavado se utilizaron reactivos de grado comercial. En la Tabla 5 se listan las sustancias químicas empleadas junto con el proveedor de éstas y el material de los electrodos utilizados en la celda y el reactor.

Tabla 5 Listado de Materiales y reactivos

Material y características	Marca o Referencia
Ácido nítrico comercial 53,65%	Agénquímicos
Ácido sulfúrico 95%-98%	Fisher Scientific
Ácido clorhídrico 37,5%	Fisher Scientific
Sulfato de magnesio 99,5% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Analyticals Carlo Erba
Sulfato de mercurio 99,5% HgO_4S	Fisher Scientific
Plata sulfato certificado >98% Ag_2SO_4	Mol Labs
Kit de cloruros. Método fotométrico 2.5 – 25.0 mg/L Cl^-	Merck
Kit de Nitratos. Método fotométrico 5-125mg/L	Merck
Kit de Calcio. Método fotométrico 5-125mg/L	Merck
Kit de Amonio. Método fotométrico 5-125mg/L	Merck
Óxido de calcio, malla 325	Sigma-Aldrich
Poliacrilamida aniónica, grado comercial	Profloc 6040
Ánodo celda electroquímica: Tornillo de acero al carbono laminado en frío de 3/8".	ASTM A36
Cátodo celda electroquímica: Tornillo de acero inoxidable 304 de 3/4".	-
Electrodos reactor electroquímico (23 ánodos y 23 cátodos): Láminas de acero al carbono laminado en frío de dimensiones 35x8x0.4 cm. Área anódica total 1,200 cm^2 .	ASTM A36

4.2 EQUIPOS

Tabla 6 Listado de Equipos utilizados

Equipo	Marca o Proveedor
Absorción atómica, ICE 3000 Series AA	THERMO SCIENTIFIC
Analizador de carbono orgánico	SHIMADZU TOC VCPH
Balanza Analítica, AS 220/C/2	RADWAG
Banco de electrodisolución y floculación	DIDACONTROL S.A
Bomba Centrífuga magnética, 5 GPM, 115 VAC.	LANZETA Y RENGIFO
Bomba Centrífuga magnética 115V 50/60 Hertz.	-
Bomba de vacío tipo diafragma, DTC 22 A	ULVAC KIKO, Inc.
Digestor COD reactor	HACH COMPANY
Electrodo de referencia silver/silver chloride reference electrode	Gamry®
Equipo de filtración en polisulfona 47 mm 30 mL	MFS
Espectrofotómetro, Spectroquant Pharo 300, 190-1100 nm,	MERCK
Fuente de poder: Programmable PFD D.C SUPPLY 20 V/50 A VSP 2050	BK PRECISSION
Horno de convección forzada T _{máx.} 200 °C.	LAB TECH
Microcentrífuga 1,800 rpm 60 Hertz, 120 V/2 A	TERMO IEC
Membrana MCE (mezcla de nitrocelulosa y acetato de celulosa) 47mm 0,45um cuadriculada estéril.	MS
Micropipetas (transferpette S-Brand)	
Multiparámetro digital para medición de pH, conductividad y temperatura	EIJKELKAMP COMPANY)
Planchas de calentamiento	Corning PC-420D
Potenciostato/Galvanostato serie G75	Gamry®
Turbidímetro, rango 0-4,000 NTU	HACH COMPANY

4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.3.1 Carbono orgánico disuelto (COD). La determinación del COD, expresado como carbono orgánico no purgable se basó en la combustión de la muestra a 950°C previa acidificación de la misma con ácido fosfórico y purga con una corriente de gas. El COD se convierte a CO₂ que se cuantifica mediante un detector NDIR conforme a *APHA-AWWA-WEF (1998) Standard Methods for Examintion of Water and Wasterwater 21 th Edition New York. SM 9221*. Cada muestra antes de ser medida fue filtrada con una membrana de 0.45µm; para la precipitación de carbonatos, la muestra se calentó 85°C y se mezcló con una solución concentrada de cloruro de calcio.

4.3.2 Color real. Las muestras previamente centrifugadas a 1800 rpm, se diluyeron con agua destilada en proporción 1:10 v/v y el pH se fijó en 9 ± 0.3 mediante la adición de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio al 10%. La absorbancia a 410 nm se utilizó para la determinación del color real en la escala Platino/Cobalto (Pt/Co).

4.3.3 Contenido de hierro total y magnesio. Se determinaron mediante absorción atómica, con llama de aire-acetileno a una longitud de onda de 253nm. Las muestras de ácido sulfúrico con hierro electrodisuelto previa filtración con membrana de 0.45 µm, se sometieron a digestión suave, con adición de ácido clorhídrico, posteriormente se añadió cloruro de lantano heptahidratado, con el fin de eliminar interferencias por ionización.

Por otra parte, las muestras de lixiviado crudo y tratado se sometieron a una digestión acida fuerte, con adición de ácido nítrico y clorhídrico hasta casi sequedad. A su vez, se añadió cloruro de lantano heptahidratado para eliminar interferencias.

4.3.4 Turbidez. Para obtener la magnitud de la turbidez se diluyeron las muestras con agua destilada (1:2 v/v) y se fijó pH en 9 ± 0.3 mediante la adición de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio al 10%. Precisión de la medida $\pm 5\%$.

4.3.5 Medidas de DQO. Las medidas de demanda química de oxígeno (DQO) se realizaron mediante el método de reflujo abierto y colorimétrico según el Standard Methods 5520D en un equipo HACH COD reactor realizando diluciones en agua destilada.

4.3.6 Contenido de cloruros. Se determinó por la técnica espectrofotométrica usando el Kit Spectroquant ref. 1.14897.0001, previa filtración de la muestra con membrana MCE 47mm, 0,45 μ m. Precisión de la medida $\pm 0,2$ mg/L.

4.3.7 Contenido de calcio. Se determinaron por la técnica espectrofotométrica usando los Kits Spectroquant ref. 114815.0001 y 114773.0001 respectivamente, previa filtración de la muestra con membrana MCE 47mm, 0,45 μ m y neutralización de la misma (pH $7 \pm 0,2$) siguiendo las recomendaciones del rango de pH para la medida de cada kit. Precisión de la medida $\pm 1,6$ mg/L y $\pm 0,18$ mg/L para calcio y nitrato respectivamente.

4.3.8 Contenido de amonio. Se determinó por la técnica espectrofotométrica usando el Kit Spectroquant ref. 114752.0002. Las muestras de lixiviado se conservaron a pH < 2 y a temperatura de 4 °C, en el momento de la medición, las muestras se neutralizaron (pH $7 \pm 0,2$) y filtraron (0,45 μ m) conforme a *APHA-AWWA-WEF (1998) Standard Methods for Examintion of Water and Wasterwater 21 th Edition New York. SM 9221*. Precisión de la medida $\pm 0,024$ mg/L.

4.4 ESTUDIO ELECTROANALÍTICO DE REFERENCIA

Se realizaron pruebas electroquímicas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), empleando un Potenciostato/Galvanostato Gamry® serie G75 conectado a una celda de acrílico de tres electrodos diseñada para estudios analíticos a diferentes condiciones de flujo. Se utilizó un electrodo circular de acero al carbón de 0.636 cm^2 como electrodo de trabajo, separado 0.8 cm del contra-electrodo de acero inoxidable; y un electrodo de referencia Ag/AgCl (Gamry 930-15) por lo que todos los potenciales mencionados en este documento se encuentran reportados respecto a este electrodo. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ($26 \pm 2^\circ\text{C}$) y con soluciones naturalmente aireadas. El esquema de la celda electroquímica producto del *desarrollo tecnológico* realizado en la Escuela de ingeniería Química de la Universidad del Valle, se presenta en la Figura 11. El tiempo de reposo para todas las pruebas fue de 240 segundos.

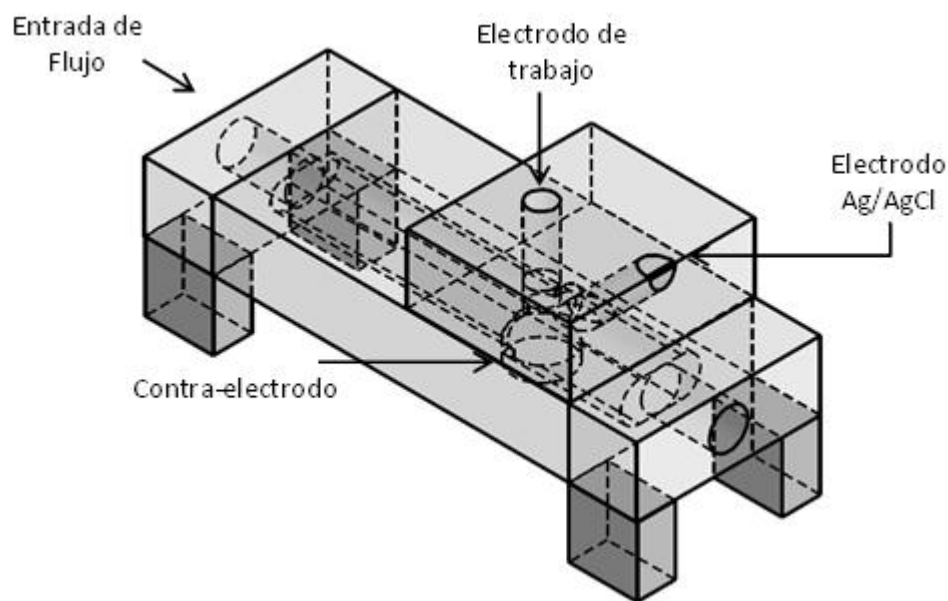


Figura 11 Celda electroquímica utilizada en ensayos electroanalíticos.

La superficie de los electrodos se lijó con papel abrasivo #360, 600 y 1,200; posteriormente, se desengrasaron con acetona, se lavaron con agua destilada y se secaron antes de cada medida (Ciorba, et al., 2000).

4.4.1 Polarización potencioestática. Se realizaron pruebas al lixiviado en un rango de -1,200 a 800 mV vs Ag/AgCl para dos valores de pH y dos velocidades de barrido (0.166 y 50 mV/s), con el objetivo de determinar el efecto de la modificación del pH en el potencial de corrosión (E_{corr}) y en la distribución de densidad de corriente durante la electrodisolución de acero al carbono in situ. Adicionalmente, se realizaron pruebas de polarización potencioestática utilizando una solución de $1,265 \pm 20$ mg/L de ácido sulfúrico a dos velocidades de barrido (0.166 y 50 mV/s) para comparar los comportamientos al realizar la electrodisolución ex situ en una matriz sintética.

4.4.2 Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS). Se obtuvieron espectros de impedancia electroquímica para el electrodo limpio acero al carbono en la solución de $1,265 \pm 20$ mg/L de ácido sulfúrico (marca FISCHER), en un rango de frecuencias de 0.1 Hz a 3 kHz y superponiendo una señal alterna de 10 mV al potencial de corrosión (E_{corr}) y un potencial de -300 mV vs Ag/AgCl correspondiente a un sobrepotencial anódico de 0.2 V. Las medidas se realizan previa estabilización de la muestra en el sistema durante 240 segundos. Adicionalmente, tres condiciones de flujo fueron estudiadas mediante el acople del sistema a una bomba centrífuga: estancado, 0.39 m/s y 1.76 m/s con un número de Reynolds (Re) de 0, 6,240 y 28,200 respectivamente.

La consistencia de los datos experimentales se validó aplicando transformadas de Kramers-Kronig (Barsoukov & Macdonald, 2005).

4.5 ELECTRODISOLUCIÓN EN CONTINUO

Se llevaron a cabo experimentos de electrodisolución ex situ en una solución naturalmente aireada de $1,240 \pm 89$ mg/L de ácido sulfúrico a $45 \pm 2^\circ\text{C}$, en un reactor electroquímico con un arreglo horizontal monopolar paralelo de 23 ánodos y 23 cátodos de acero al carbono de dimensiones $35 \times 8 \times 0.4$ cm (Figura 12). La distancia entre electrodos se fijó en 0.5 cm (Ciorba, et al., 2000) (Sasson, et al., 2009). El reactor puede trabajar en continuo o por lotes y posee un venteo en la parte superior para la salida de los gases de reacción (H_2), un sensor de pH, una termocupla tipo L y una resistencia eléctrica interna para calentamiento.

El fluido dentro del reactor sigue un patrón de flujo serpenteante descendente entre los canales formados por los electrodos. Los detalles del reactor se obvian debido a que este hace parte del *desarrollo tecnológico* denominado Proceso y Equipo para la preparación de un floculante iónico líquido radicado en la oficina de Transferencia de Resultados de Investigación (OTRI) de la Universidad del Valle.

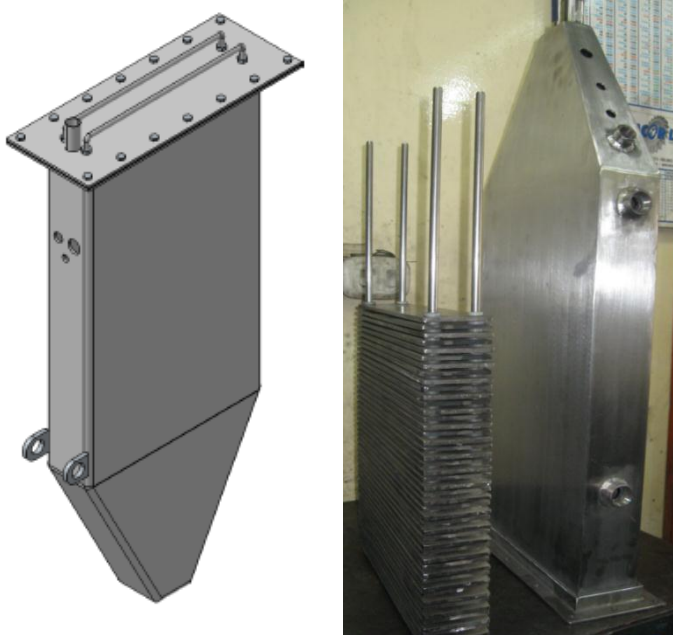


Figura 12. Esquema del reactor Electroquímico.

Los electrodos se conectaron a una fuente de corriente directa Programmable PFD D.C supply 20V/50A VSP 2050 BK PRECISION con la que se realizaron ensayos aleatorios por duplicado en condiciones galvánicas. Durante la etapa de puesta en marcha, el reactor se operó a densidad de corriente $J=1 \text{ mA/cm}^2$ hasta alcanzar una carga eléctrica de 2,900 C/L, posteriormente el reactor se trabajó en continuo durante 30 minutos a la misma densidad de corriente y, luego, se incrementó la densidad de corriente a $J=2.3 \text{ mA/cm}^2$ para operar 35 minutos más. Los flujos de las bombas de entrada y salida del reactor (bombas peristálticas) fueron modificados para mantener constante la carga eléctrica dentro del mismo. Para la densidad de corriente de 1 mA/cm^2 , 45°C y $\text{Re}=20,000$ se evaluó el cambio de temperatura ($28 \pm 3^\circ\text{C}$) dentro del reactor; mientras para 1 mA/cm^2 y 45°C se evaluó el cambio el régimen de flujo para un Reynolds de 6,000 y 20,000. Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

Para los ensayos a 45°C , después de llenar el reactor se encendió la bomba de recirculación y la resistencia, cuando se alcanzó la temperatura deseada se tomó la primera muestra y se encendió la fuente. Este punto se consideró como el tiempo cero y correspondió a la concentración de hierro obtenida por corrosión química a esa temperatura. Para los ensayos a temperatura ambiente, se cargó el reactor con la solución de ácido sulfúrico y se encendió la bomba de recirculación, se tomó la primera muestra justo antes de encender la fuente y empezar a contabilizar el tiempo.

Previo a la realización de cada prueba, el reactor se lavó con una solución de 1.2 %v/v de HNO_3 con un flujo de recirculación de 5,000 litros por hora (LPH) durante 30 minutos. Posteriormente se lavó con agua corriente y se cargó nuevamente con agua que recirculó a 5,000 LPH durante 5 minutos.

Las muestras tomadas del reactor para medición del contenido de hierro total, se conservaron en una solución de ácido clorhídrico (HCl) 3 M (Gendel & Lahav, 2010).

4.6 ENSAYOS PRELIMINARES DE FLOCULACIÓN

Se floccularon muestras de lixiviado crudo con sulfato de magnesio hidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y solución de hierro electrodisuelto; se utilizó lechada de cal (5% p/v) como modificador de pH. En los ensayos preliminares se estudió mediante un diseño experimental factorial 2^5 , el efecto de la dilución, la temperatura, la concentración de magnesio, la carga eléctrica (concentración de hierro disuelto) y el pH en la reducción de la turbidez y el color real del lixiviado. En la Tabla 7 se consignan las variables y los niveles estudiados durante los ensayos preliminares.

Tabla 7 Variables del diseño experimental de floculación preliminar

Variable	pH	Mg [mg/L]	T [°C]	Dilución	Carga eléctrica [C/L _{Lx}]*
Nivel bajo (-1)	10.5 ± 0.3	300	26 ± 2	1:1	400
Nivel alto (1)	11.7 ± 0.3	1500	60 ± 3	1:2	1200

*C: Unidad de carga eléctrica (Coulomb)

Se mezclaron muestras de 85 ml de lixiviado crudo acondicionado a la temperatura del ensayo, con sulfato de magnesio a 800 rpm por un minuto. Se ajustó el pH adicionando lechada de cal mientras se mantuvo la agitación en 300 rpm durante aproximadamente 60 minutos. Se realizaron mediciones constantes de pH cada cinco minutos. Después de agitación a 200 rpm durante 30 minutos, cada mezcla se dividió en dos partes, una de las cuales fue utilizada para mediciones de turbidez y color; a la otra se le adicionó agua destilada en

proporción 1:1 o 1:2 v/v, y posteriormente la solución de hierro electrodisuelto; después de agitación durante cinco minutos se adicionó una solución de poliacrilamida aniónica de 1,000 mg/L (agitación 1150 rpm un minuto) hasta alcanzar una concentración en el lixiviado de 10 mg/L.

La agitación de la mezcla no se consideró como una variable ya que a través de pruebas de familiarización se estableció un protocolo de agitación que comienza con una primera etapa de agitación rápida con el objetivo de disolver el sulfato de magnesio en el lixiviado, seguida de una agitación intermedia y una agitación más lenta debido a que se pretende promover procesos de adsorción y floculación por barrido. Finalmente, se termina con una nueva etapa de agitación rápida posterior a la adición de la poliacrilamida, esto para asegurar un buen mezclado ya que esta sustancia posee alta viscosidad.

4.7 ENSAYOS FINALES DE FLOCULACIÓN

Se flocularon muestras de lixiviado crudo a temperatura ambiente ($26 \pm 2^{\circ}\text{C}$) con sulfato de magnesio hidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y solución de hierro electrodisuelto, utilizando lechada de cal (5% p/v) como modificador de pH. En estos ensayos, se estudió mediante un diseño experimental factorial 3^2 con réplica, el efecto de la concentración de magnesio y la carga eléctrica en la reducción de la turbidez, color, hierro, magnesio, DQO total y COD del lixiviado. Adicionalmente, se determinó la reducción de la concentración de nitratos, cloruros, amonio, y calcio, así como el consumo de CaO. En la Tabla 8 se consignan las variables y los niveles estudiados durante los ensayos finales.

El protocolo de agitación seguido en las pruebas preliminares fue repetido en la realización de las pruebas finales.

Tabla 8 Variables del diseño experimental de floculación final

Variable	Mg [mg/L]	Carga eléctrica [C/L_x]
Nivel bajo (-1)	0	0
Nivel intermedio (0)	150	200
Nivel alto (1)	300	400

Se mezclaron muestras de 100 ml de lixiviado crudo a temperatura ambiente ($26 \pm 2^{\circ}\text{C}$), con sulfato de magnesio durante agitación constante a 800 rpm. Se ajustó el pH adicionando lechada de cal mientras se mantuvo la agitación en 300 rpm durante aproximadamente 60 minutos. Se realizaron mediciones constantes de pH cada cinco minutos. Cada mezcla fue dividida en dos partes, a una de las cuales se le adicionó agua destilada en proporción 1:1 v/v, y posteriormente la solución de hierro electrodisuelto; después de agitación durante cinco minutos se adicionó una solución de poliacrilamida aniónica de 1,000 mg/L (agitación 1150 rpm un minuto) hasta alcanzar una concentración en el lixiviado de 10 mg/L.

Cabe resaltar que en ninguno de los ensayos (preliminares y finales) se aseguraron condiciones anóxicas.

5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Este capítulo se divide en cuatro secciones, la primera corresponde a los detalles de la caracterización del lixiviado. La segunda sección se refiere a los resultados del estudio analítico de la electrodisolución de acero al carbono, el cual incluye: el estudio de la electrodisolución in situ y ex situ a través de polarización potencioestática y la utilización de la espectroscopia de impedancia electroquímica, con el objetivo de determinar el mecanismo de reacción en la solución de ácido.

En la tercera sección, se presentan los resultados de la influencia de la densidad de corriente, el régimen de flujo y la temperatura en la electrodisolución de acero al carbono en el reactor electroquímico piloto operado en continuo.

En la cuarta sección, se analizan los resultados de las pruebas de floculación con Ca(OH)_2 y Mg(OH)_2 en la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO), el carbono orgánico disuelto no purgable (COD), el color y la turbidez del lixiviado.

5.1 MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DEL LIXIVIADO

La muestra puntual del lixiviado se colectó del Relleno Sanitario “Presidente”, ubicado en el municipio de San Pedro, Valle del Cauca. En este relleno se generan entre 2 y 5 L/s de lixiviado, producto de la disposición de aproximadamente 490 ton/día de residuos sólidos de los cuales cerca del 77% es material orgánico (Bugaseo, 2009).

En dos meses consecutivos del año se colectaron dos muestras puntuales compuestas a 1 ½ horas cada media hora de una línea de entrada a un reservorio; Las muestras se conservaron selladas y refrigeradas a 4°C hasta su

procesamiento. El lixiviado es una mezcla alcalina de color oscuro que presentó un amplio rango de DQO, alta concentración de cloruros y alta conductividad (Tabla 9).

Tabla 9 Caracterización de la muestra de lixiviado del relleno sanitario “Presidente”.

Parámetro	Crudo	Diluido 1:1
pH (unidades de pH)	9.17 - 7.69	-
Conductividad (mS/cm)	13.30 – 15.20	-
DQO (mg/L)	59,718 - 6,586	29,859 - 3,293
COD (mg/L)	1,537 - 1,114	768.65 - 557
Turbidez (NTU)	1,888 - 1,114	310 - 323
Color Pt/Co (unidades Pt/Co)	417.1 - 336.7	159.5 - 140.4
Color (Abs)	0.985 - 0.899	0.425 - 0.374
Sólidos totales (g)	0.051-0.025	0.025 – 0.013
Cloruros (mg/L)	2,400 - 2,300	1,200 – 1,150
Calcio (mg/L)	4,700 - 4,188	2,350 – 2,094
Magnesio (mg/L)	39.62	19.8
Hierro total (mg/L)	30.27 - 10.08	15.13 - 5.04
Amonio (mg/L)	1,269 - 510	634.5 - 255

5.2 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ACERO AL CARBONO

En esta sección se presentan los resultados del estudio a escala de laboratorio de la electrodisolución de acero al carbono in situ y ex situ a través de polarización potencioestática y espectroscopia de impedancia electroquímica.

5.2.1 Electrodisolución in situ. Corresponde a los resultados de la polarización del acero al carbono en el lixiviado crudo y en el lixiviado después de modificar el pH. Las características del lixiviado utilizado en las pruebas se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10 Caracterización de la muestra de lixiviado del relleno sanitario “Presidente” utilizada en la polarización.

Parámetro	Promedio
pH (unidades de pH)	8.10
Temperatura (°C)	27 ± 2
Conductividad (mS/cm)	13.30
Turbidez (NTU)	1,114
Color (Unidades de Pt/Co)	417.1
Hierro total (mg/L)	10.08
Cloruros (mg/L)	2,300
DQO (mg/L)	6,586
COD(mg/L)	1,114

5.2.1.1 Polarización potencioestática del lixiviado. La densidad de corriente (en escala logarítmica) vs el potencial (-1,200 a 800 mV vs Ag/AgCl) a velocidades de barrido de 0.166 y 50 mV/s para el lixiviado crudo a pH natural y el lixiviado a pH=6.04 se presentan en la Figura 13.

Se encontró del barrido potencioestático realizado, que para una misma muestra el potencial de corrosión y la corriente desarrollada para un potencial, dependen de la velocidad de barrido, esto puede deberse a diferencias en la historia del electrodo y al crecimiento de películas pasivantes, ya que el aspecto y las propiedades de la capa superficial se encuentran influenciados por el tiempo de inducción y compactación de la misma (Ciorba, et al., 2000). Por otra parte, los cambios en la densidad de corriente con la velocidad de barrido fueron menos pronunciados en la región catódica. Comportamiento similares que demuestran la dependencia mencionada, se reportaron para electrodos de aluminio y para electrodos de hierro templado en una solución 0.5 M de ácido sulfúrico (Ciorba, et al., 2000) (Vukovic, 1996).

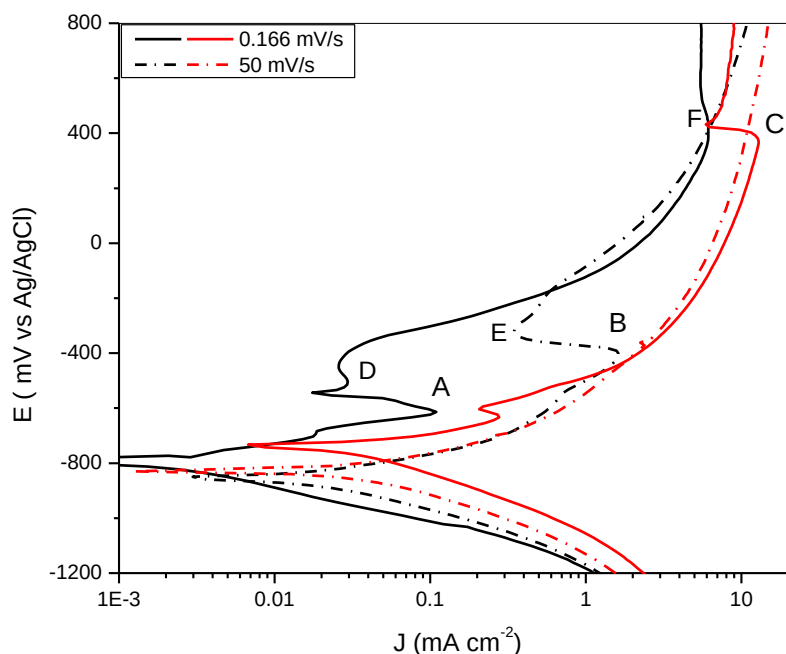


Figura 13 Barrido potencioestático para un electrodo de acero al carbono en lixiviado crudo (serie negra) y en lixiviado a pH=6 (serie roja).

El potencial de corrosión (E_{corr}) del lixiviado crudo fue de -790 mV vs Ag/AgCl, mientras para el lixiviado a pH 6 fue de -830 mV vs Ag/AgCl, lo que indica que al reducir el pH del lixiviado se favorece la corrosión del acero al carbono. Sin embargo, esta condición de operación no parece práctica puesto que para ajustar el pH hasta el valor de 6, se utilizaron 10,200 mg/L de ácido sulfúrico concentrado, lo que representa un elevado costo de acondicionamiento del lixiviado.

Para ambas muestras y desde el potencial de corrosión se observó un incremento inicial de la densidad de corriente con el potencial anódico indicativo de la disolución activa del metal. La zona de transición de la disolución activa a la prepasivación se encuentra demarcada por el máximo de densidad de corriente (puntos A, B y C), seguida de la zona de pasivación en donde la densidad de corriente decrece. El fenómeno de pasivación observado entre las regiones A-D, B-E y C-F, se debe a que los cationes de hierro electrodisueltos en el ánodo reaccionan con los iones hidroxilo OH^- en la superficie del electrodo y forman una

capa superficial e insoluble de óxidos. Las especies luego se hidratan hasta convertirse en oxihidróxidos (Ciorba, et al., 2000) (Zayas, et al., 2007), haciendo la película menos permeable y aislando el electrodo (Sazou & Pagitsas, 2002) (Rios, et al., 2005).

La zona de transpasivación localizada por arriba de los puntos D, E y F, involucra el rompimiento de la película superficial y el regreso del electrodo a disolución activa como consecuencia de un aumento del potencial (Pagitsas, et al., 2003) (Li, et al., 1996). La oxidación del ión cloruro pudo haber causado el rompimiento de la película al promover el picado (pitting) del electrodo (Arroyo, et al., 2009), fenómeno que incrementa de manera no uniforme el área de electrodisolución y compromete la integridad del material. Cabe destacar que la corrosión por picado fue visualmente evidente para ambas muestras, siendo mayor a la velocidad de escaneo más baja.

Para el caso de pH=6, el fenómeno de pasivación sólo se observó a la velocidad de barrido baja y además, el decrecimiento observado en la densidad de corriente fue menos drástica que para el pH natural del lixiviado. Adicionalmente, las zonas de pasivación y transpasivación no se observaron para 50 mV/s. La reducción en el pH del lixiviado favoreció la densidad de corriente y la reducción de la pasivación del ánodo, debido probablemente a que los iones cargados positivamente forman en este caso, complejos solubles (Arroyo, et al., 2009) (Morgan & Lahav, 2007) (Duan & Gregory, 2003).

La reducción en el pH del lixiviado promovió un cambio en el potencial de corrosión hacia valores más negativos, reflejando un menor requerimiento de energía para la disolución del metal, además, logró reducir la pasivación del ánodo al favorecer la formación de especies solubles. A pesar de que la reducción del pH favorece la electrodisolución de acero al carbono in situ, el costo asociado con la

operación de acondicionamiento del lixiviado es considerable, debido a la cantidad de sustancias buffer que éste posee.

5.2.2 Electrodisolución ex situ. La caracterización de la matriz sintética de $1,265 \pm 20$ mg/L de ácido sulfúrico utilizada para los experimentos de disolución anódica de acero al carbón (electrodisolución ex situ) se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11 Caracterización de la solución de H_2SO_4 utilizada en la polarización.

Parámetro	Promedio
pH	2.63 ± 0.35
Temperatura ($^{\circ}C$)	27 ± 2
Conductividad (mS/cm)	2.512 ± 0.232

5.2.2.1 Polarización potencioestática del ácido sulfúrico. La densidad de corriente (en escala logarítmica) vs el potencial (-800 V a 800 mV vs Ag/AgCl) a velocidades de barrido de 0.166 y 50 mV/s para la solución de ácido sulfúrico y el lixiviado a pH=6 se presenta en la Figura 14 para efectos de comparación entre el proceso de electrodisolución ex situ e in situ.

En la curva de barrido potencioestático del ácido sulfúrico, se observa la zona de disolución activa en el que la densidad de corriente se incrementa con el potencial anódico desde el potencial de corrosión $E_{corr} = -500$ mV vs Ag/AgCl. La pasivación no está presente para ninguna de las velocidades de barrido y la densidad de corriente en lugar de decrecer permanece relativamente constante (punto G), indicativo de que la energía o potencial de la celda se invierte en otro fenómeno diferente a la producción de cationes de hierro, probablemente la formación de una película pasivante porosa menos resistente a la disolución metálica. El comportamiento de la disolución de acero al carbono en ácido sulfúrico ya ha sido reportado antes y se relaciona con películas de óxido menos estables y con la

dependencia de las propiedades de la película pasivante con el pH (Ateya, et al., 2002).

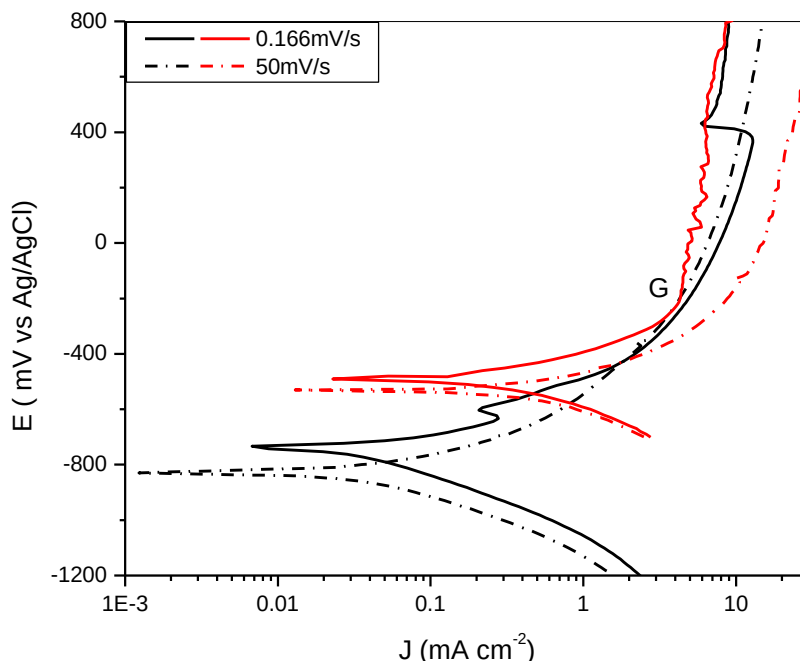


Figura 14 Comparación de barridos potenciostáticos para el lixiviado a pH 6 y $1,240 \pm 20$ mg/L de ácido sulfúrico.

La diferencia de los potenciales de corrosión para las dos matrices estudiadas, demostró que el lixiviado, debido probablemente a la alta concentración del ión cloruro, es más corrosivo que la solución de ácido sulfúrico. No obstante, la presencia de cloruros puede generar en el medio subproductos organoclorados (Gheraout, et al., 2011) y causar picaduras en los electrodos (corrosión localizada tipo pitting), afectando así la integridad del material a largo plazo (Arroyo, et al., 2009) (Valcarce & Vazquez, 2008).

A diferencia de la electrodisolución in situ, la producción de un coagulante líquido a través de la electrodisolución de acero al carbono en una matriz sintética, puede evitar la posible formación de compuestos organoclorados o la pasivación de los electrodos y puede permitir el tratamiento de un amplio rango de aguas residuales.

5.2.2.2 Espectroscopia de impedancia. Los espectros de impedancia para el potencial de corrosión se presentan en el diagrama de Nyquist normalizado (no se incluye la magnitud de la resistencia de la solución) de la Figura 15. Los mismos diagramas para un potencial de -300 mV vs Ag/AgCl, correspondiente a un sobrepotencial de $\eta=200$ mV y una densidad de corriente anódica de 20 mA/cm^2 se presentan en la Figura 16.

En el diagrama de Nyquist se encontró que la electrodisolución cerca al potencial de corrosión está asociada con un solo arco capacitivo seguido de un arco inductivo a bajas frecuencias. El arco capacitivo representa la generación de un complejo activo adsorbido $\text{Fe(OH)}_{\text{ads}}$ sobre la superficie del electrodo (Li, et al., 1996). Por otra parte, el arco inductivo representa la desorción del complejo.

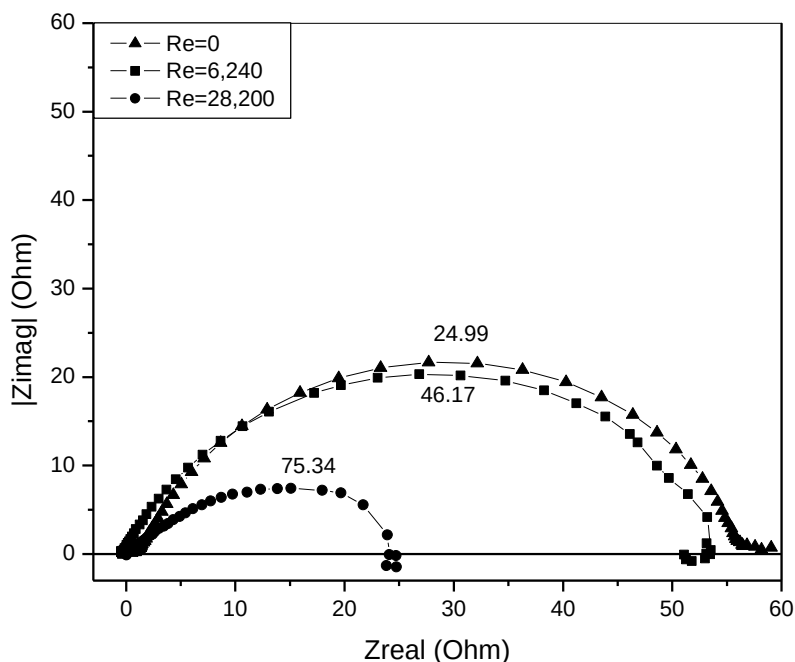


Figura 15 Diagrama de Nyquist del acero al carbono en $1,265 \pm 20 \text{ mg/L}$ de H_2SO_4 a $E_{\text{corr}} = -500 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ y 28°C

La existencia de un único arco capacitivo sugiere que la reacción electroquímica a este potencial sigue el mecanismo no catalítico propuesto por Bockris, Drazic y

Despic (mecanismo BDD) (Vukovic, 1996) donde el complejo activo o especie intermediaria se origina por una reacción de adsorción faradaica (arco capacitivo) y se consume a través de una reacción de desorción faradaica (arco inductivo).

A pesar del aumento del número de Reynolds los arcos capacitivos e inductivos se conservaron, lo que indica que a potenciales cercanos al potencial de corrosión, el régimen de flujo no modifica el mecanismo de electrodisolución. Por otra parte, la reducción del diámetro del semicírculo en el régimen turbulento indica que el área superficial cubierta por el intermediario aumenta, con lo que se reduce la resistencia a la transferencia de carga y se acelera la corrosión del metal.

En los resultados obtenidos para el potencial de corrosión, no se observaron cambios apreciables en el ángulo de fase al modificar el régimen de flujo, lo que indica que la textura de las superficies fue similar en todos los casos.

En el diagrama de Nyquist para -300 mV vs Ag/AgCl (Figura 16) se observa que el régimen de transición y el régimen turbulento conservan los arcos capacitivos e inductivos típicos del complejo activo. En contraste, para el proceso que se llevó a cabo en ausencia de flujo, se aprecia un arco capacitivo deformado seguido de lo que puede ser un segundo arco, esto último, sugiere un cambio en el mecanismo de reacción atribuido a la cercanía con la zona G identificada en las curvas de polarización potencioestática (Figura 14); en esta zona, la energía o potencial de la celda se invierte en otro fenómeno diferente a la producción de cationes de hierro y puede aparecer una segunda especie intermediaria cubriendo la superficie del electrodo.

Para un sobrepotencial de $\eta = 200$ mV, el aumento del número de Reynolds redujo la resistencia a la transferencia de carga. Sin embargo, la frecuencia en el máximo del arco capacitivo indica que la cinética de electrodisolución fue ligeramente

mayor para el régimen de transición a pesar de que la resistencia a la transferencia de carga fue menor para el régimen turbulento.

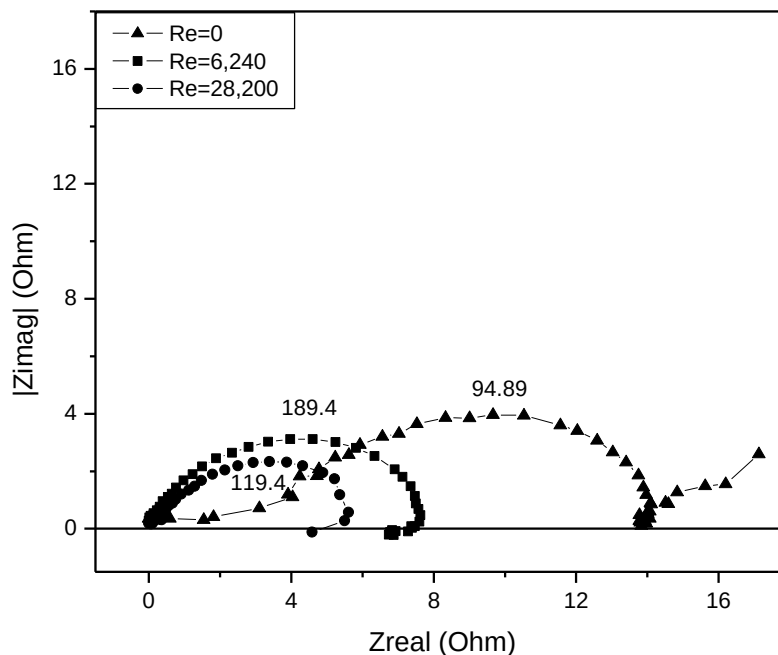


Figura 16 Diagrama de Nyquist del acero al carbono en $1,265 \pm 20$ mg/L de H_2SO_4 a 28°C y $E = -300$ mV vs Ag/AgCl

Cabe destacar que para ambos potenciales se obtuvieron arcos de impedancia achatados lo que refleja la existencia de capacitancias distribuidas relacionadas con una superficie del electrodo no uniforme por efectos de rugosidad (Li, et al., 1996), esto significa que para las condiciones estudiadas la corrosión del material fue desigual. Es necesario recalcar que las capacitancias distribuidas se incrementaron con el potencial anódico puesto que los ángulos de fase obtenidos se distanciaron más de una capacitancia ideal (-90°).

Los resultados de la espectroscopia de impedancia electroquímica a temperatura ambiente permitieron establecer que la electrodisolución de un electrodo limpio de acero al carbono en la solución de ácido obedece el mecanismo no catalítico para todos los regímenes de flujo al potencial de corrosión. Además, el incremento del

potencial y por lo tanto de la densidad de corriente anódica sólo modificó el mecanismo de reacción en ausencia de flujo.

Para un electrodo limpio y en ausencia de concentración de hierro en la solución, el régimen turbulento resultó favorable para trabajar a potenciales cercanos al potencial de corrosión. Por el contrario, el régimen de transición favoreció la operación al aumentar el potencial anódico. Sin embargo, un sobrepotencial de $\eta=200$ mV hace menos uniforme las superficies y promueve la corrosión localizada en el material.

5.3 ELECTRODISOLUCIÓN DE ACERO AL CARBONO

La caracterización de la matriz sintética de $1,240 \pm 86$ mg/L de ácido sulfúrico utilizada para los experimentos de electrodisolución en el reactor se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12 Caracterización de la solución de H_2SO_4 utilizada en el reactor electroquímico.

Parámetro	Promedio
pH	2.16 ± 0.12
	1.96 ± 0.07
Temperatura (°C)	$28 \pm 3^\circ C$
	$45 \pm 2^\circ C$
Conductividad (mS/cm)	2.744 ± 0.408
	4.418 ± 0.076

5.3.1 Efecto de la densidad de corriente. Los resultados promedio para la conductividad y el voltaje del reactor para la operación de electrodisolución a $45^\circ C$ y $Re=20,000$ se presentan en la Figura 17. La evolución de la concentración de

hierro disuelto y el pH se encuentran en la Figura 18. Cabe destacar que la operación de electrodisolución se dividió en tres etapas: Puesta en marcha a $J= 1 \text{ mA/cm}^2$, operación en continuo a $J= 1 \text{ mA/cm}^2$ y operación en continuo a $J= 2.3 \text{ mA/cm}^2$. La desviación máxima de los datos de conductividad, voltaje, hierro total y pH fue de 0.48 mS/cm, 0.14 V, 92.9 mg/L y 0.21 respectivamente.

5.3.1.1 Puesta en marcha. Durante los 30 primeros minutos de operación, el voltaje del reactor tuvo un incremento del 30% lo que se atribuye a la drástica reducción de la conductividad (40.3%) producto de la solvatación de las especies producidas y la asociación de múltiples iones (Huang, et al., 2009); Posteriormente, la reducción menos pronunciada de la conductividad permitió alcanzar la estabilidad en el voltaje. El consumo eléctrico promedio en la puesta en marcha fue de 1.08 kWh/m^3 .

Inicialmente el proceso de electrodisolución presentó un comportamiento faradaico evidenciado por el crecimiento constante en la producción de hierro. En los primeros 30 minutos, la concentración de hierro alcanzada fue superior a la predicha por la ley de Faraday (Figura 19) como consecuencia de la marcada contribución por corrosión química y el efecto de la temperatura.

Posterior a los 30 primeros minutos de operación, se observó una reducción en la concentración del hierro en solución probablemente debido al aumento pronunciado del pH (Figura 18) como consecuencia de la reacción de producción de hidrógeno en el cátodo y a la constante presencia de oxígeno disuelto, lo que ocasionó que la concentración de hierro alcanzada para una carga eléctrica de 2980 C/L fuera muy similar a la predicha por la ley de Faraday.

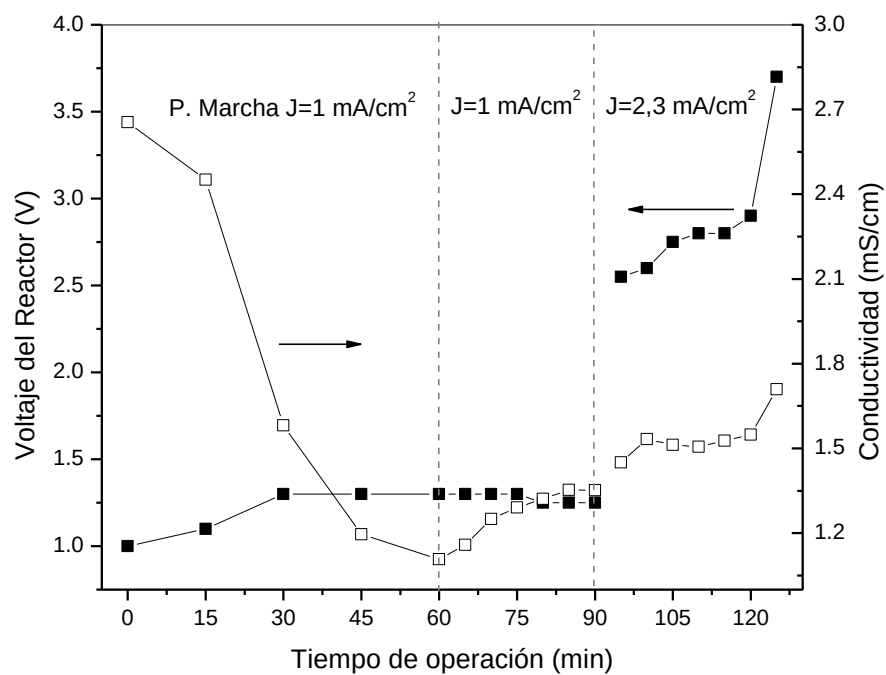


Figura 17 Comportamiento de la conductividad y el voltaje durante la electrodisolución a 45°C y $Re=20,000$.

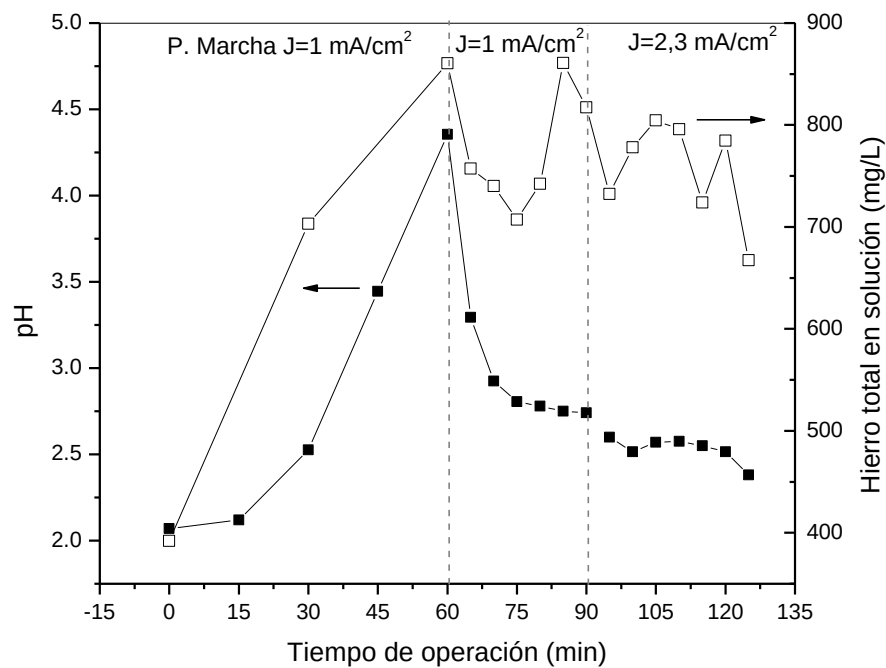


Figura 18 Comportamiento del pH y la $[Fe_{TOTAL}]$ durante la electrodisolución a 45°C y $Re=20,000$.

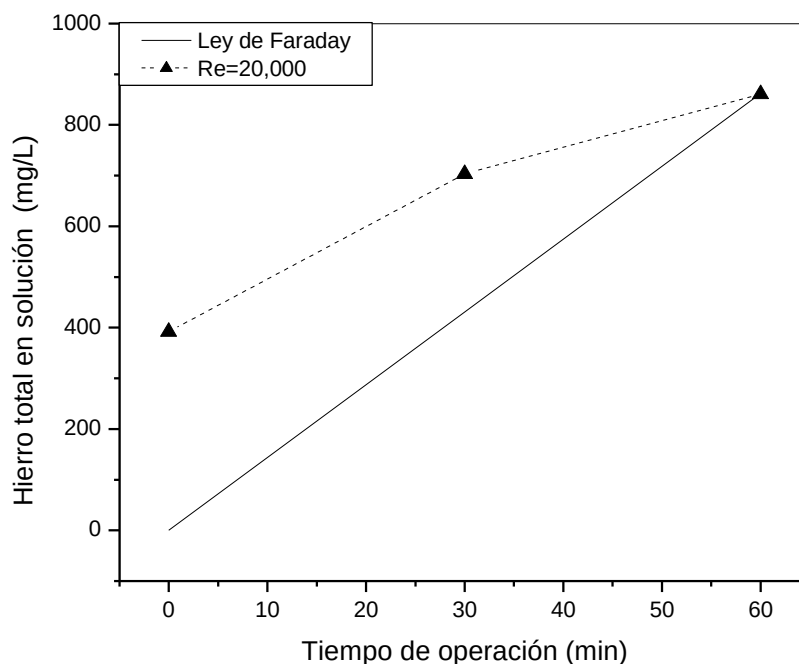


Figura 19 Disolución anódica de hierro en función del tiempo de operación en la etapa de puesta en marcha

5.3.1.2 Operación en continuo $J=1 \text{ mA/cm}^2$. La conductividad de la solución experimentó un leve aumento, lo que conservó el voltaje del reactor con tendencia a la baja. Por otra parte, el pH se redujo en promedio en 34.5%, efecto de la operación en continuo aunque durante los últimos 15 minutos, alcanzó un valor estable. La concentración de hierro promedio en esta etapa fue 770.84 mg/L con variaciones de 56.9 mg/L, debido probablemente a que se utilizaron bombas de diafragma para el alimento y la descarga del reactor. El consumo eléctrico promedio asociado a esta etapa fue de 0.52 kWh/m³.

5.3.1.3 Operación en continuo $J=2.3 \text{ mA/cm}^2$. Cuando la densidad de corriente se incrementó poco más del doble respecto a la primera densidad de corriente utilizada en continuo, el voltaje se incrementó súbitamente al doble del valor inicial, comportamiento semejante a la conductividad aunque ésta se incrementó en promedio en 24.5% y luego alcanzó la estabilidad. Por el contrario, el pH de la solución disminuyó 9.83%. El comportamiento de la conductividad y el pH se

atribuyen a la modificación del flujo de entrada y salida del reactor requerida para conservar la carga eléctrica en el mismo.

Durante los últimos 5 minutos de operación el voltaje del reactor experimentó nuevamente un incremento promedio del 27.7%, mientras la conductividad y el pH no presentaron modificaciones significativas; en este periodo de tiempo, el consumo eléctrico se incrementó de 2.8 a 4.17 kWh/m³.

La concentración de hierro promedio en esta etapa fue 755.22 mg/L con variaciones de 49.5 mg/L, ligeramente menor a que se obtuvo con una densidad de corriente de 1 mA/cm². Es importante destacar que a pesar del aumento en la densidad de corriente, la concentración de hierro en solución no se incrementó.

El aumento de la densidad de corriente y por lo tanto del potencial, puede ocasionar un incremento de la temperatura en la vecindad del electrodo como consecuencia del efecto Joule, lo que favorece la convección y la difusión de especies hacia y desde el electrodo; Por otra parte, el crecimiento del campo eléctrico incrementa la migración; todo esto, reduce la polarización por transferencia de masa en el proceso. Por lo tanto, el incremento observado en el voltaje al aumentar la densidad de corriente y la estabilidad de la concentración de hierro cuando el pH y la conductividad no presentaron cambios significativos, puede atribuirse a impedimentos en la transferencia de carga eléctrica relacionados con la aparición de capas de óxidos sobre la superficie de los electrodos.

Ensayos a temperatura ambiente (28 ± 3 °C), $Re=20,000$ y $J=1$ mA/cm² presentaron comportamientos similares a los obtenidos a 45°C en el pH. Por otra parte, la concentración de hierro total disuelto promedio fue de 737.76 ± 6.36 mg/L en el arranque y de 752.97 ± 5.88 mg/L en estado estable. El consumo eléctrico a temperatura ambiente en la puesta en marcha fue 26.9% mayor al obtenido para

45°C y en la operación en continuo 15% mayor, a pesar de que la concentración de hierro fue ligeramente inferior, esto debido probablemente a la dependencia de la conductividad con la temperatura.

De los ensayos a dos densidades de corriente en régimen turbulento, se encontró que la electrodisolución a densidades de corriente cercanas a 1 mA/cm^2 , a $Re=20,000$ puede prevenir la posible formación de películas de óxidos, mientras la temperatura favorece la producción de cationes de hierro en solución.

5.3.2 Efecto del régimen de flujo. Los resultados para el desempeño del reactor electroquímico con respecto al régimen de flujo en la electrodisolución a 45°C en la etapa de puesta en marcha (primeros 60 minutos de operación) y la etapa de operación en continuo (últimos 30 minutos) y a densidad de corriente $J=1 \text{ mA/cm}^2$ se presentan en la Figura 20 a la Figura 23. La desviación máxima de los datos de conductividad, voltaje, hierro total y pH obtenidos para $Re=6,000$ fue de 0.62 mS/cm, 0.14 V, 95.2 mg/L y 1.5 respectivamente.

5.3.2.1 Puesta en marcha. Para $Re=6,000$, el pH de la solución presentó un incremento mayor al producido en el régimen turbulento, lo que indica que la reacción catódica de producción de hidrógeno y iones hidroxilo se vio favorecida, así como la reacción anódica debido a que la concentración de hierro fue 23,6% mayor a la obtenida para $Re=20,000$ (Figura 23); esto último se encuentra relacionado con los altos valores de conductividad encontrados para el régimen de transición.

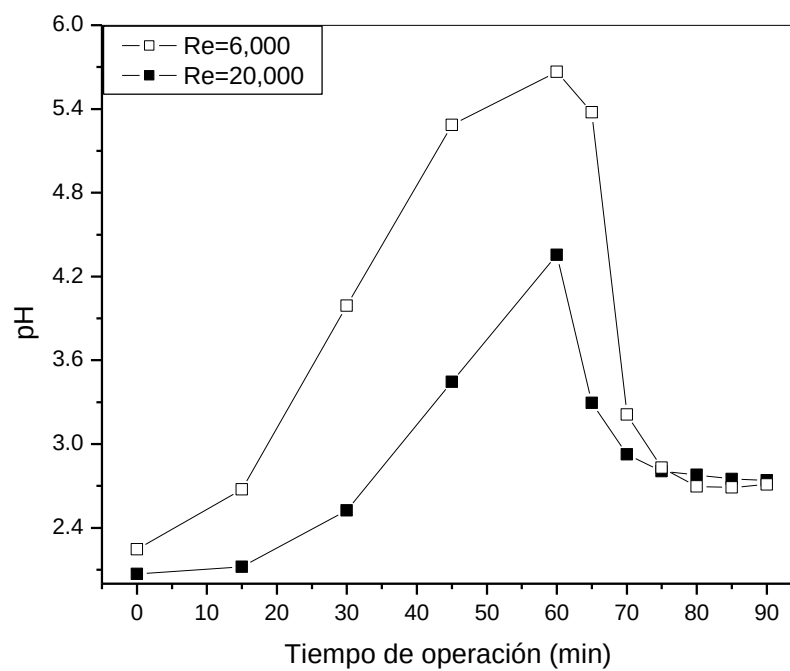


Figura 20 Efecto del régimen de flujo en el pH durante la electrodisolución a 45°C.

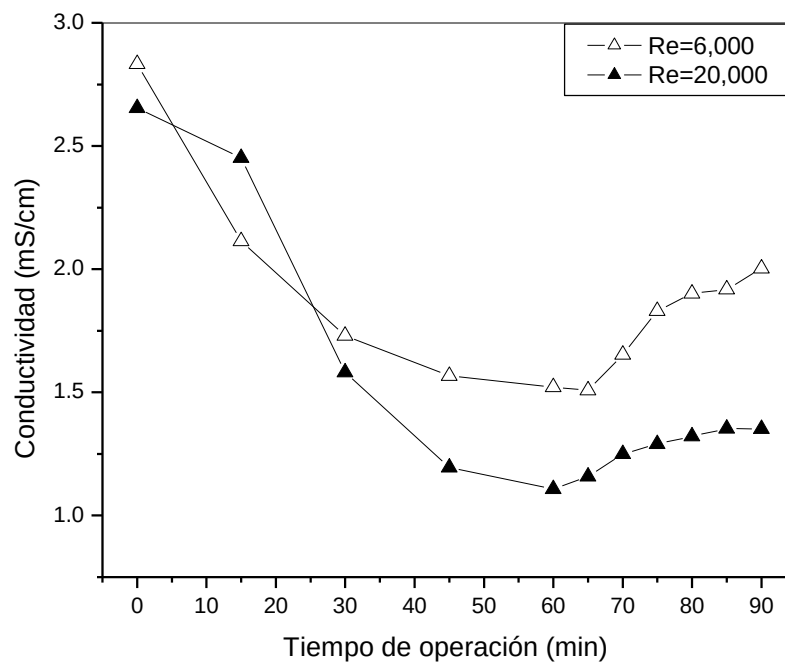


Figura 21 Efecto del régimen de flujo en la conductividad de la solución durante la electrodisolución a 45°C.

El comportamiento del voltaje para ambos regímenes de flujo se presenta en la Figura 22, este fue ascendente durante los 30 primeros minutos de operación con una tendencia estable hasta el término de la etapa. Se encontró que para el régimen de transición el reactor requirió un voltaje de operación mayor que estuvo asociado con un consumo final promedio de 1.28 kWh/m^3 , 18.5% superior al consumo eléctrico encontrado en el régimen turbulento.

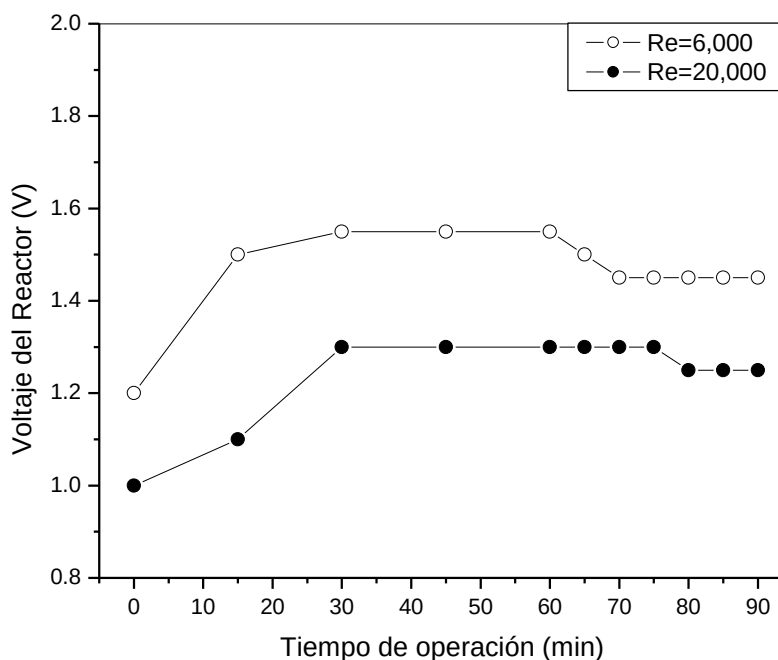
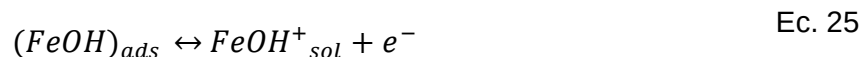
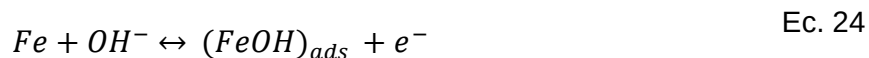


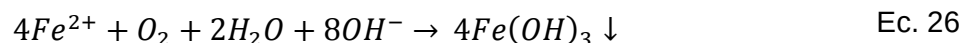
Figura 22 Efecto del régimen de flujo en el voltaje durante la electrodisolución a 45°C .

El voltaje del reactor necesario para entregar una misma carga eléctrica se reduce al aumentar el número de Reynolds debido a la disminución de las polarizaciones por transferencia de masa en ambos electrodos. En la reacción anódica, la turbulencia permite que el ion hidroxilo alcance la superficie del electrodo y reaccione para producir el complejo adsorbido $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$ mostrado en la ecuación Ec. 24, reduciendo también la resistencia a la transferencia de carga eléctrica y por lo tanto, el sobre potencial de la reacción (Chen & Jepson, 1999):



La reducción en la resistencia a la transferencia carga eléctrica en el régimen turbulento debido a la reducción en las polarizaciones por transferencia de masa, se observó también en los espectros de impedancia de referencia del ácido sulfúrico (Figura 15). De otro lado, conviene señalar que las tendencias encontradas en el comportamiento del voltaje y la conductividad de la solución indican que la disminución de las polarizaciones tuvo mayor efecto en el voltaje del reactor.

El incremento de los niveles de oxígeno disuelto al aumentar la turbulencia promueve la precipitación del hierro de acuerdo a la reacción presentada en la Ec. 26 (Lakshmanan, et al., 2009). Los bajos valores observados en el pH (Figura 20) y en la concentración de hierro total disuelto (Figura 23) al aumentar el número de Reynolds, se encuentran relacionados con la producción de hidróxido de hierro III a través de la oxidación del hierro con el oxígeno presente en el medio:



La existencia de oxígeno en los ensayos realizados se evidenció a través de la presencia de partículas de carácter magnético en diferentes proporciones. El magnetismo de los complejos de hierro se encuentra asociado con la formación de especies de óxidos del tipo magnetita Fe_3O_4 y maghemita γ - Fe_2O_3 (Jolivet, et al., 2010) producidos a través de reacciones de oxidación con oxígeno.

5.3.2.2 Operación continua. La conductividad de la solución tuvo una tendencia creciente para ambos regímenes de flujo y se mantuvo la superioridad de los valores para $Re=6,000$ frente al $Re= 2,000$; estos resultados coinciden con el

comportamiento encontrado en la etapa de puesta en marcha; Sin embargo, la tendencia de la conductividad contrasta con la tendencia decreciente y estable encontrada en el voltaje, esto como ya se había mencionado, puede tener relación con el efecto predominante de la reducción en las polarizaciones por transferencia de masa y de carga eléctrica. El consumo eléctrico promedio al finalizar esta etapa fue de 0.6 kWh/m³ y 0.52 kWh/m³ para el régimen transitorio y el turbulento respectivamente.

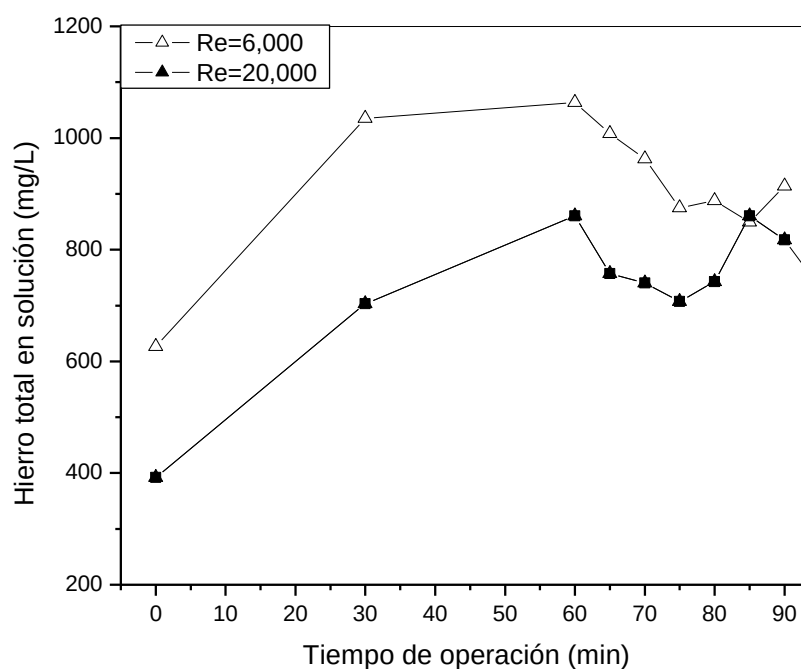


Figura 23 Efecto del régimen de flujo en la concentración de hierro total durante la electrodisolución de hierro a 45°C.

Las concentraciones promedio de hierro disuelto para el régimen transitorio y el turbulento fueron de 916.1 mg/L y 770.8 mg/L con variaciones de 59.1 y 56.9 mg/L respectivamente. Inicialmente, se observó una disminución pronunciada en la concentración de hierro para ambas condiciones de flujo, aunque el régimen turbulento permitió superar más rápidamente esta tendencia debido probablemente a que la producción de hierro superó la tasa de precipitación

asociada con la presencia de oxígeno, aunque no fue suficiente para superar la concentración de hierro obtenida en el régimen de transición.

Puesto que no se observaron aumentos en el voltaje que indicaran la formación de películas pasivantes sobre la superficie de los electrodos, el decrecimiento en la concentración de hierro se atribuye a la precipitación promovida por el oxígeno disuelto y el contacto entre los cationes de hierro y los iones hidroxilo en la vecindad del cátodo. Al respecto conviene decir que, estudios del efecto de la carga eléctrica en la velocidad de corrosión y en los potenciales que definen las regiones de disolución activa, pasiva y transpasivación deberían realizarse para operar el reactor electroquímico en estado estable.

Por otra parte, el pH de la solución en ambos casos se redujo inmediatamente y durante los primeros 15 minutos de operación, hasta alcanzar un valor similar y estable, como consecuencia de la operación en continuo del reactor.

En general, el incremento en el régimen de flujo favoreció la electrodisolución al reducir el consumo eléctrico del reactor entre un 18.5 y un 15.3%, respecto a la operación en el régimen de transición; no obstante, la presencia de oxígeno disuelto redujo la concentración de hierro en solución.

5.4 ETAPA PRELIMINAR DE FLOCULACIÓN

En esta sección, se analizan los resultados obtenidos del diseño factorial no replicado 2^5 , cuyas variables de respuesta son: reducción de turbidez y reducción de color real. Un análisis multifactorial permitió determinar que el efecto principal para ambas variables de respuesta estuvo asociado con la concentración de magnesio y en segundo grado con la temperatura, mientras las interacciones de segundo orden no presentaron efectos significativos.

5.4.1 Reducción de turbidez. Según lo muestra el diagrama de Pareto, la variable que presentó el efecto más significativo sobre la reducción de turbidez, fue la concentración de magnesio (Figura 24). El incremento de esta concentración tuvo un efecto directo en la reducción de turbidez, aunque cabe destacar que esta variable de respuesta presentó en todos los casos, un valor mayor o igual al 83%.

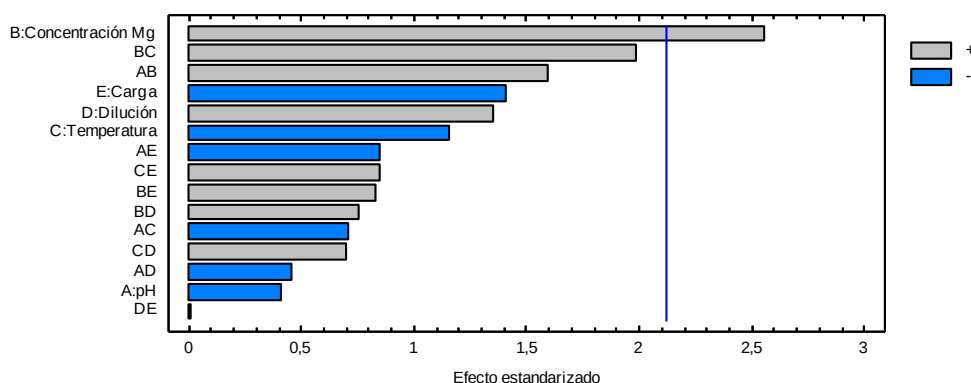


Figura 24 Diagrama de Pareto estandarizado para la reducción de turbidez

5.4.2 Reducción de color real. El diagrama de Pareto (Figura 25), muestra que el incremento en la concentración de magnesio presentó un efecto significativo directo sobre la reducción de color. Por otra parte, al incrementar la magnitud de la temperatura, independientemente del valor de las demás variables, se obtuvo un efecto inverso sobre el color.

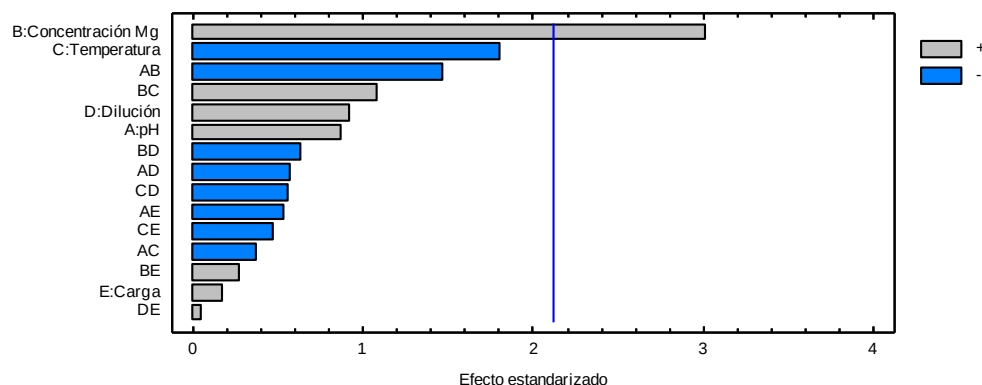


Figura 25 Diagrama de Pareto estandarizado para la reducción de color

La presencia de silicio en lixiviados de rellenos sanitarios en concentraciones que van desde 33 hasta 158 mg/L ha sido documentada por algunos investigadores (Renzun Zhao, et al., 2012) (Wu, et al., 2011). El silicio en forma de sílice, que se encuentra presente en el suelo, se disuelve a pH alto y forma compuestos no cristalinos de silicatos (Sunil, et al., 2009) que pueden ser arrastrados por los lixiviados; la sílice en concentraciones de 100 a 150 mg/L, junto con los silicatos, causan incrustaciones incluso mucho mayores a las producidas por el calcio en intercambiadores de calor (Zeng, et al., 2007)), por lo cual en un proceso industrial de calentamiento de lixiviados, sería difícil conservar la eficiencia térmica de los equipos.

Por otro lado, de acuerdo al análisis de efectos estandarizados, la carga eléctrica no tuvo un efecto significativo en ninguna de las variables de respuesta consideradas; sin embargo, teniendo en cuenta la concentración de hierro y de sulfatos de la solución de hierro electrodisuelto, se decidió realizar los ensayos finales con la menor carga eléctrica utilizada e incluir un punto menor y un punto cero.

El pH es un parámetro importante al determinar el origen de las especies en solución (Zayas, et al., 2007). El incremento del pH promueve la precipitación de sales insolubles como fosfatos y carbonatos de calcio y de hierro (Quan, et al., 2010) (Scaccia, et al., 2002), al tiempo que reduce la solubilidad de los hidróxidos de calcio y magnesio que al encontrarse en suspensión, pueden actuar como adsorbentes (El-Gohary & Tawfik, 2009). Las reducciones de color y turbidez en lixiviados, se favorecieron al incrementar el pH.

Si bien el incremento en la dilución permite la relajación de la doble capa y puede favorecer los mecanismos de transferencia de masa, también se ha reportado que la compresión de la doble capa mejora la coagulación (Semerjian & Ayoub, 2003); Por otra parte, la reducción de parámetros contaminantes depende de los

mecanismos de coagulación y floculación involucrados, los cuales no son tenidos en cuenta en el diagrama de Pareto, es así como los mecanismos de formación de complejos a través de puentes químicos, se ven reducidos por efecto de la dispersión de las especies encargadas de promover la coagulación. Debido a las razones anteriores y al hecho de que resulta poco práctico diluir un lixiviado por la cantidad de efluente producido, se decidió realizar los ensayos finales con la proporción 1:1 de agua a lixiviado.

Para una dilución 1:1, temperatura ambiente, 400 C/L de carga eléctrica y un pH de 11.7 a pesar de que la concentración de magnesio se incrementó cinco veces, tanto la reducción de turbidez como la de color presentaron una variación del 1%, de aquí que no se justifique el incremento en la concentración de magnesio, relacionado directamente con el consumo de cal para modificar el pH del medio (Semerjian & Ayoub, 2003).

Los ensayos finales se realizaron a pH= 11.7, proporción 1:1 de agua a lixiviado, temperatura ambiente, carga eléctrica de 0 a 400 C/L y concentración de magnesio de 0 a 300 mg/L.

5.5 ETAPA FINAL DE FLOCULACIÓN

En esta sección, se analizan los resultados obtenidos del diseño factorial 3^2 con una réplica, cuyas variables de respuesta son: Reducción de DQO total, COD, turbidez, color real y consumo de CaO. Se incluyó en punto cero donde sólo se llevó a cabo la modificación de pH usando lechada de cal al 5% p/v. Las gráficas representan el promedio de los datos.

5.5.1 Reducción de DQO. En la Figura 26, se presenta la demanda química de oxígeno de las muestras de lixiviado tratadas vs la concentración de magnesio y la carga eléctrica para una proporción 1:1 y pH=11.7. La desviación máxima de los resultados para DQO fue del 7.1% y la mínima fue de 0.1%.

5.5.1.1 Efecto de la presencia de Ca(OH)_2 . El fósforo orgánico de los lixiviados puede proceder de fosfonatos como el tributilfosfato y el trietilfosfato, componentes presentes en plastificantes, solventes o agentes antiespumantes (Slack, et al., 2005). La reducción del 60% de la DQO del lixiviado al utilizar hidróxido de calcio se atribuye a la adsorción de partículas demandantes de oxígeno sobre la superficie del mismo y a la precipitación de fósforo orgánico a través de reacciones con el calcio llevadas a cabo a pH mayor a 11. Resultados similares fueron reportados al usar Ca(OH)_2 como modificador de pH, adsorbente y precipitante en el tratamiento de aguas residuales de criaderos de cerdos (Quan, et al., 2010).

5.5.1.2 Efecto de la concentración de magnesio. La remoción de DQO se incrementó gradualmente en un 20% al aumentar la concentración de magnesio en la solución. En ausencia de hierro y probablemente como consecuencia de la adsorción de partículas coloidales demandantes de oxígeno, el aumento de la concentración de magnesio favoreció la reducción de DQO. El Gohary & Tawfik (2009) reportaron que el aumento en la dosificación de MgCl_2 a pH=11, permitió mejorar la eficiencia de reducción de color y DQO en el tratamiento de aguas residuales de tintas.

Por otra parte, se encontró que 150 mg/L de Mg en presencia de bajas concentraciones de hierro, sólo incrementó la reducción de DQO en un 20%, por el contrario, al aumentar la concentración de complejos de hierro, se desfavoreció la reducción en un 8.7%. La disminución en la remoción de DQO del lixiviado al aumentar la concentración de magnesio y hierro respectivamente, sugiere que

podieron formarse óxidos u oxihidróxidos de hierro de carga superficial negativa (Barnes, et al., 2009) (Ofir, et al., 2007) que experimentaron atracción electrostática con las cargas positivas del hidróxido de magnesio y entraron en competencia por adsorción con la materia orgánica, restando área activa al $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y desfavoreciendo su acción adsorbente.

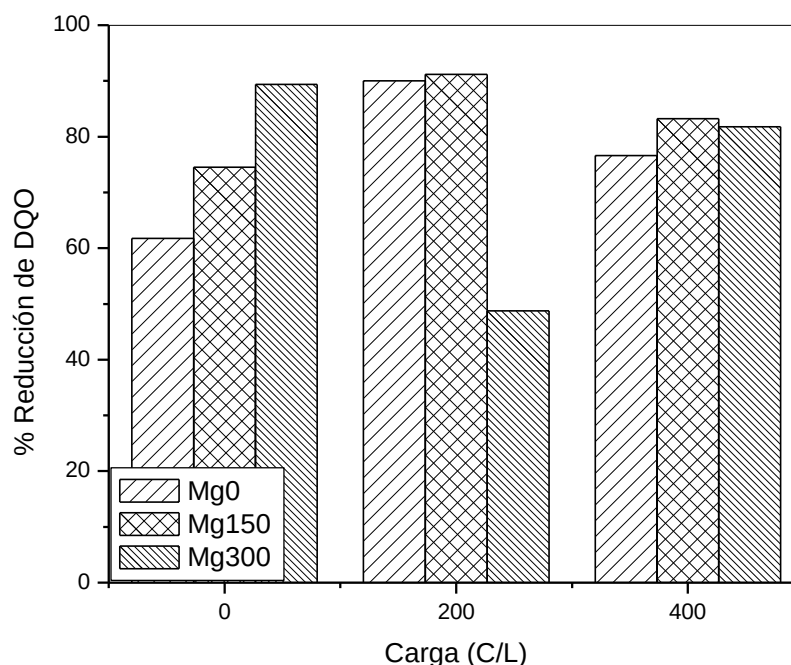


Figura 26 Reducción de DQO vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L).

5.5.1.3 Efecto de la Carga eléctrica. Se encontró que en presencia de calcio y para una carga eléctrica de 200 C/L, la reducción de la demanda química de oxígeno del lixiviado se favoreció en un 45.8%. El puente químico formado entre el calcio, el hierro y la materia orgánica promueve mecanismos de floculación por barrido que explican el aumento de la reducción de DQO en presencia de hidróxido de calcio y bajas concentraciones de complejos de hierro.

Por el contrario, al duplicar la carga eléctrica y por lo tanto la concentración de hierro, la reducción de DQO experimentó una disminución del 14.9%. El aumento

en la carga eléctrica ocasionó un retroceso en la reducción de DQO probablemente debido a que los óxidos u oxihidróxidos de hierro de carga superficial negativa entraron en repulsión electrostática con la materia orgánica de igual carga, re dispersándola (Mahmud & Hossain, 2012) y evitando la aglomeración (Semerjian & Ayoub, 2003).

5.5.2 Reducción de COD. Los resultados para la reducción del carbono orgánico no purgable o COD vs la concentración de magnesio y la carga eléctrica (Figura 27) tuvieron una desviación estándar entre el 8.9 % y el 0.2 %.

5.5.2.1 Efecto de la presencia de Ca(OH)_2 . La presencia de Ca(OH)_2 y calcio soluble permitió reducir el contenido de COD en un 15 %. La baja fracción del carbono orgánico disuelto removido por el Ca(OH)_2 se explica mediante su carácter hidrofílico que hace que el hidróxido actúe preferencialmente sobre la fracción orgánica del lixiviado del mismo carácter, la cual posee baja concentración de carbono orgánico (Labanowski, et al., 2010). Es importante destacar que mecanismos de formación de complejos insolubles con el calcio disuelto (Liao & Randtke, 1986) y la reacción de intercambio de ligandos entre los grupos hidroxilo y la superficie de los grupos CaOH y CaOH_2^+ , pudieron estar presentes aunque en menor grado debido a que la capacidad para formar complejos decrece con el aumento del pH al desprotonarse los grupos funcionales de los ácidos húmicos (Bob & Walker, 2001) (Petrovic, et al., 1999).

5.5.2.2 Efecto de la concentración de magnesio. En ausencia de especies de hierro la remoción de COD se incrementó gradualmente entre un 32.1% y un 35.4% al aumentar la concentración de magnesio en la solución. El aumento en la concentración de magnesio tuvo un efecto positivo directo en la reducción de COD, debido probablemente a que la desprotonación de diversos grupos funcionales al pH de floculación favoreció su adsorción.

Por otra parte, se encontró que en presencia de hierro, la utilización de 300 mg/L de Mg permitió reducir el COD hasta en un 38%. En incremento en la reducción de COD en presencia de hierro y sólo cuando la concentración de magnesio es la máxima estudiada, sugiere que existe una relación óptima entre la concentración de magnesio y hierro, esto debido probablemente a una competencia entre los mecanismos de adsorción que promueve el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y los mecanismos de barrido promovidos por las especies de hierro ya que los últimos también son adsorbidos sobre la superficie del hidróxido. Sin embargo, la determinación del mecanismo dominante, que posiblemente se encuentra relacionado con la razón $[\text{Mg}]/[\text{Fe}_{\text{total}}]$ no hace parte del alcance de este estudio.

5.5.2.3 Efecto de la Carga eléctrica. En presencia de calcio y para una carga eléctrica de 200 C/L, la reducción de la demanda química de oxígeno del lixiviado se favoreció en un 75.2%. Los mecanismos de floculación por barrido promovidos por presencia de calcio y hierro, beneficiaron la reducción de la COD del lixiviado para bajas concentraciones de complejos de hierro.

Por el contrario, al duplicar la carga eléctrica, la reducción de carbono orgánico experimentó una disminución del 16.8%. El retroceso en la reducción de COD al aumentar la concentración de hierro, apoya la hipótesis de que óxidos u oxihidróxidos de hierro de carga superficial negativa repulen la materia orgánica de igual carga y evitan su aglomeración y posterior precipitación.

Debido a que la formación de complejos entre la materia orgánica de carga negativa y el hierro es poco probable, el aumento en la remoción de COD respecto a la concentración de hierro, cuando se mantuvo constante la concentración de magnesio en 300 mg/L puede atribuirse al mecanismo de floculación por barrido, el cual permite que las moléculas hidrofóbicas que concentran la mayor proporción del carbono orgánico, sean adsorbidas o atrapadas en la red formada por hidróxidos de alta área superficial y alto peso molecular (Bob & Walker, 2001).

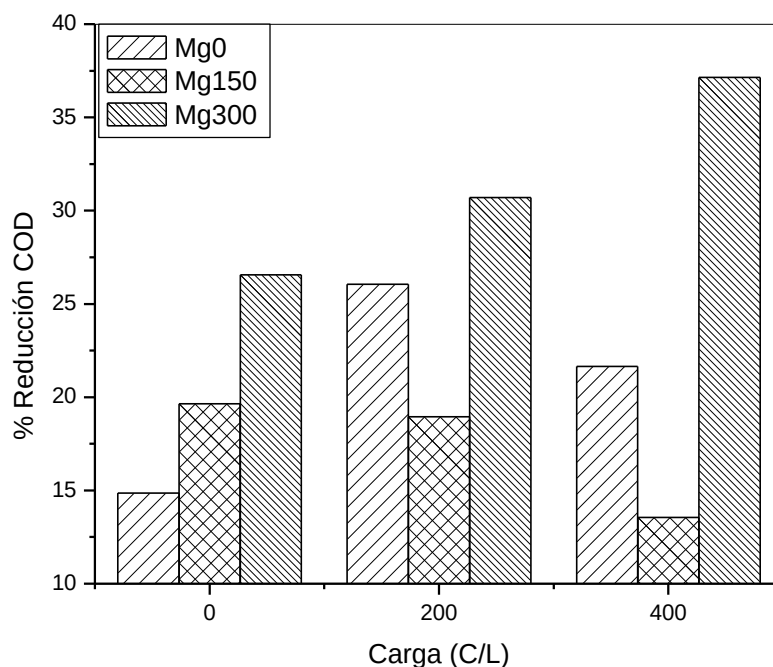


Figura 27 Reducción de COD vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L).

5.5.3 Reducción de turbidez. Los resultados para la reducción de la turbidez del lixiviado vs la concentración de magnesio y la carga eléctrica para dilución 1:1 y pH=11.7 se presentan en la Figura 28. La desviación máxima de los resultados fue del 6.15% y la mínima del 1.77%.

5.5.3.1 Efecto de la presencia de Ca(OH)_2 . La turbidez de los lixiviados, se atribuye a partículas coloides predominantemente de 0.1 a 40 μm . (Méndez Novelo, et al., 2009). Estas partículas pudieron removerse a través de fenómenos de adsorción en la superficie del Ca(OH)_2 durante la etapa de modificación de pH, lo que permitió alcanzar reducciones del 80% de la turbidez.

5.5.3.2 Efecto de la concentración de magnesio. Las diferencias en la reducción de turbidez entre las concentraciones de 150 y 300 mg/L no fueron apreciables ni en ausencia ni en presencia de hierro, mientras que la diferencia entre 0 y 150

mg/L indica que el magnesio favoreció la reducción de este parámetro probablemente debido a mecanismos de adsorción por atracción electrostática entre el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y los coloides.

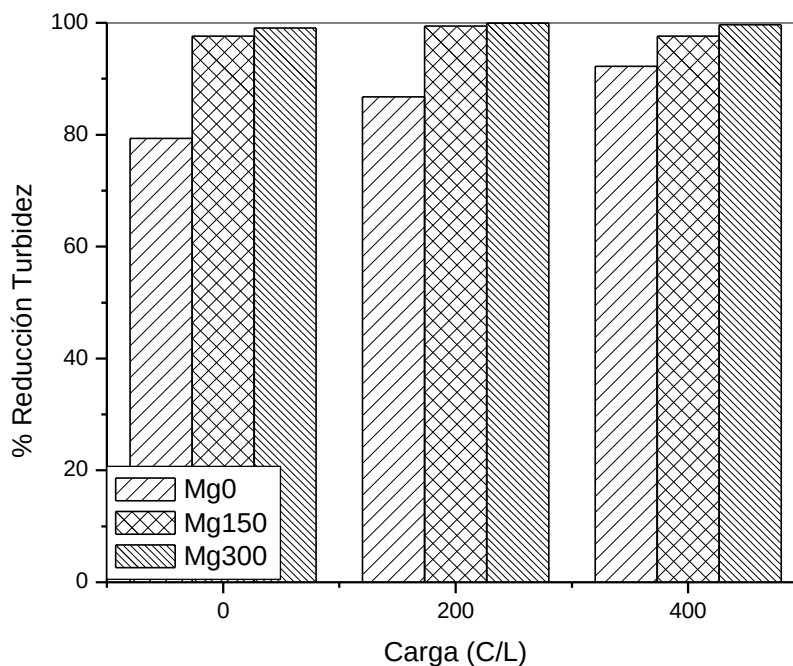


Figura 28 Reducción de turbidez vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L).

5.5.3.3 Efecto de la Carga eléctrica. El hierro a pH mayor a 8 y dependiendo de su concentración, su estado de oxidación y la fuerza iónica del medio, puede presentar potencial zeta negativo (Xiao, et al., 2009) (Ofir, et al., 2007). Esto, explica que el aumento de la carga eléctrica no presentara diferencia significativa en la reducción de turbidez; los complejos de hierro formados al tener la misma carga superficial que la materia coloidal aún presente en el lixiviado la repelieron.

Los resultados evidencian que la turbidez fue el parámetro contaminante más fácilmente removible del lixiviado. Las partículas responsables de la turbidez en los lixiviados al tener mayor tamaño y carga negativa (Sang, et al., 2009), son removidas a través de fenómenos de adsorción reforzados por atracción

electrostática con las especies positivas y adsorbentes de magnesio y calcio (El-Gohary & Tawfik, 2009) (Sang, et al., 2009).

5.5.4 Reducción del color real. Los resultados para la reducción del color real vs la concentración de magnesio y la carga eléctrica para dilución 1:1 y pH=11.7, se presentan en la Figura 29. La desviación estándar máxima de los resultados fue del 4.17%.

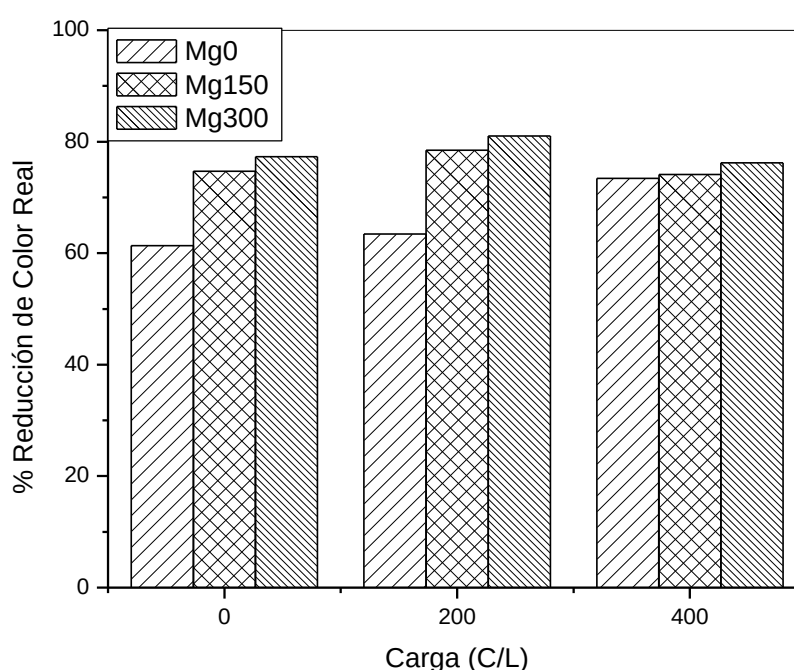


Figura 29. Reducción de color vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L).

5.5.4.1 Efecto de la presencia de Ca(OH)_2 . La reducción de color ha sido relacionada con la ionización a alto pH de los grupos auxocromos como los sulfonilo, hidroxilo y amino que intensifican la acción de los cromóforos (Verma, et al., 2012). La utilización de Ca(OH)_2 como modificador de pH permitió reducir el 60% del color real del lixiviado lo que indica que este es el principal factor que afecta la disminución de este parámetro. Resultados similares se han reportado para el tratamiento de tintas usando 600 mg/L de cal a pH 11.7 y para el

tratamiento de lixiviados al utilizar NaOH (El-Gohary & Tawfik, 2009) (Aziz, et al., 2007).

5.5.4.2 Efecto de la concentración de magnesio. En ausencia de complejos de hierro, la utilización de 150 mg/L de magnesio causó un aumento del 25% sobre la reducción del color real promovida por el Ca(OH)_2 ; Sin embargo, al duplicar la concentración, la remoción aumentó sólo un 4%. La presencia de 150 mg/L de magnesio fue suficiente para reducir el 74.7% del color del lixiviado como consecuencia de la acción simultánea de los adsorbentes de Ca(OH)_2 y Mg(OH)_2 (El-Gohary & Tawfik, 2009).

Por el contrario, en presencia de hierro se encontró que para 150 y 300 mg/L de Mg, la remoción de color se vió reducida en un 5.4% y 6.2%, respectivamente. El hidróxido de magnesio redujo su acción adsorbente para remover especies aportantes del color en presencia de hierro, debido a que los complejos de este metal de transición al tener carga superficial negativa experimentan atracción electrostática con él, lo que le resta área activa.

5.5.4.3 Efecto de la Carga. La presencia de complejos de hierro en concentraciones bajas (200C/L) y en ausencia de magnesio no favoreció significativamente la reducción de color. Por el contrario cargas eléctricas de 400 C/L suscitaron un incremento del 24% en la remoción. Estos resultados sugieren que los mecanismos de floculación por barrido y por puente químico funcionaron para la remoción de especies cromóforas y grupos auxocromos sólo cuando la concentración de hierro fue alta.

En presencia de magnesio y para concentraciones bajas de los complejos de hierro la reducción de color se favoreció en un 4%; Por el contrario, para una carga eléctrica de 400 C/L se obtuvieron resultados adversos. Cabe destacar que el hierro residual presentó un incremento del 68% y del 60% para 150 y 300 mg/L

de Mg respectivamente, como consecuencia del aumento de la carga eléctrica, lo que indica que el retroceso en la reducción del color real además de estar relacionado con la acción de los complejos de hierro sobre la superficie del Mg(OH)_2 , puede estar relacionado con la presencia de hierro residual. No obstante la concentración de hierro, todas las muestras exhibieron un color amarillo que suele relacionarse con la presencia de sustancias fúlvicas, lo que sugiere que después del tratamiento aún permanecen en el lixiviado especies cromóforas que no fueron removidas por adsorción o formación de complejos y por lo tanto, los resultados encontrados para este parámetro pueden relacionarse de manera compleja con los obtenidos para el DQO y el COD.

Los resultados indican que es posible relacionar los resultados obtenidos para la reducción de color y COD, puesto que aún en presencia de Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 y hierro, los mecanismo de adsorción promovidos por los hidróxidos, así como los mecanismos de barrido y formación de complejos promovidos por el hierro, no fueron suficientes para remover grupos cromóforos enriquecidos en carbono como los grupos etenil, carbonil, imino y tiocarbonil (Verma, et al., 2012).

Por otra parte, el efecto de la presencia de hierro y magnesio en los resultados, señala que los coloides que aportan en su mayoría, turbidez, color, y DQO simultáneamente, es la fracción más fácilmente removida durante la floculación, proceso que se lleva a cabo, prioritariamente a través de adsorción por atracción electrostática.

Los mecanismos de formación de complejos y barrido que fomentan las especies de hierro tuvieron un efecto significativo en la reducción de COD; Sin embargo, estos mecanismos no actúan en la remoción de componentes orgánicos con bajo peso molecular altamente oxidados y de carácter hidrofílico (Mariam & Nghiem, 2010) (Bob & Walker, 2001), razón por la cual, se alcanzaron bajos niveles de reducción en este parámetro, esto indica además, que un proceso posterior de

tratamiento para la reducción y/o degradación de la materia orgánica remanente (posiblemente sustancias hidrofílicas) debe ser aplicado con el objetivo de mejorar las condiciones del efluente tratado y decidir su disposición. Además otras características tales como toxicidad, concentraciones de metales pesados, cromo hexavalente y aromáticos específicos, así como análisis microbiológicos, deben ser conducidos.

5.5.5 Contenido de calcio, hierro y magnesio. El seguimiento a las concentraciones de los iones adicionados durante la floculación se relaciona a continuación:

5.5.5.1 Reducción del contenido de Calcio. Las reducciones del contenido de calcio (Figura 30) variaron entre 49% y el 79.5%, lo que corresponde a concentraciones de calcio en el efluente final entre 1,100 y 3,500 mg/L, la variación máxima de los resultados fue del 28.9%, por lo que no es posible establecer una tendencia clara de reducción en este parámetro. Dicha variabilidad, así como el exceso evidente de calcio, puede deberse a lenta reacción de formación del $Mg(OH)_2$ a temperatura ambiente (Amaral, et al., 2010), a la complejidad de los mecanismos de coagulación/floculación involucrados y al tipo de CaO utilizado para preparar la lechada de cal, ya que su composición y su tamaño tienen influencia en su solubilidad y por lo tanto en el exceso de calcio soluble en el efluente del tratamiento.

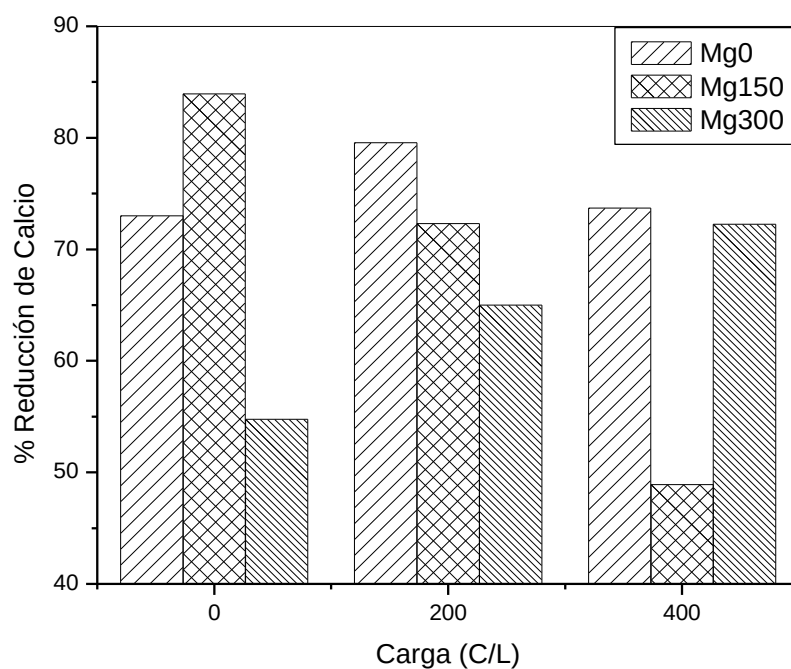


Figura 30 Reducción de Calcio vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L).

5.5.5.2 Reducción del contenido de hierro. La reducción de hierro total en los efluentes tratados superó el 77% con una desviación máxima de 5.7% (Figura 31). Las concentraciones promedio de hierro en el efluente final variaron entre 4.54 y 0.34 mg/L de hierro total. La mínima reducción, fue alcanzada en la presencia de calcio como Ca(OH)_2 , probablemente debido a mecanismos de formación de complejos a través de puentes químicos con las especies de hierro del lixiviado crudo.

Tanto para el hierro proveniente únicamente del lixiviado, como para el hierro electrodisueltto, el aumento en la concentración de magnesio redujo la presencia de hierro residual; esto es un indicativo de que el Mg(OH)_2 también adsorbe especies de hierro.

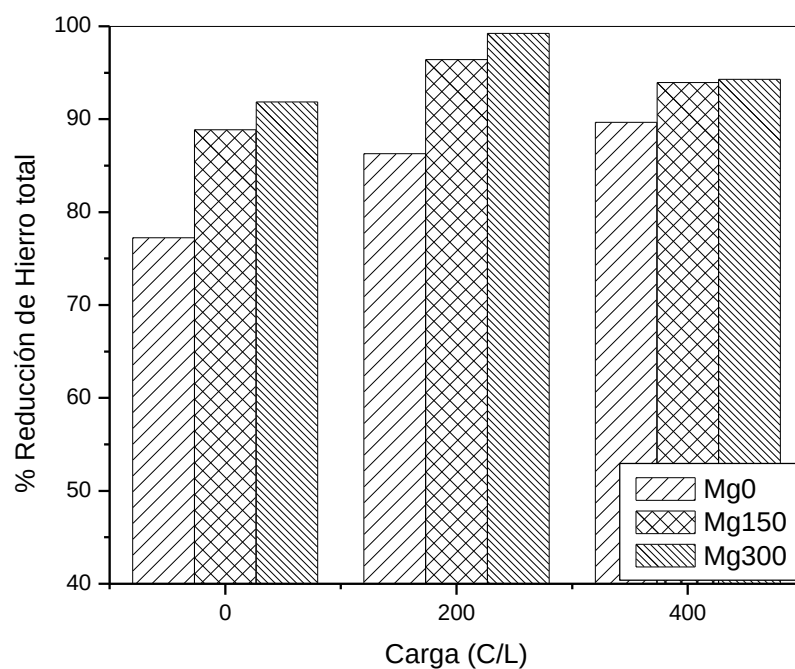


Figura 31 Reducción de hierro total vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L).

5.5.5.3 Reducción del contenido de Magnesio. La reducción del magnesio en los efluentes tratados superó el 78.7% con una desviación máxima de 5.3%. Las concentraciones en el efluente final variaron entre 0.19 y 7.66 mg/L. La precipitación casi completa del magnesio era predecible como consecuencia del alto pH manejado en la floculación; sin embargo, la presencia de hierro y la misma concentración de magnesio tuvieron influencia en la precipitación del $Mg(OH)_2$, ya que en presencia solo de $Ca(OH)_2$, se alcanzó la reducción mínima.

Los datos de la reducción de turbidez, color, DQO y COD fueron ajustados en MATLAB a un modelo de interacción de segundo orden de la forma: $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$, con lo cual se alcanzaron valores del coeficiente de correlación R^2 del 0.96, 0.88, 0.19 y 0.79 respectivamente; sin embargo, los modelos representan sólo coeficientes lineales y no tienen en cuenta la existencia simultánea de diferentes fenómenos de floculación y fenómenos de competencia por adsorción, razón por la cual no se ajustan bien a las variables de

respuesta principales DQO y COD y no es adecuado utilizarlos para predecir condiciones óptimas de operación. Un número de experimentos mayor, una desviación estándar menor al 10% y modelos del tipo red neuronal deberían ser utilizados para predecir modelos matemáticos del proceso de coagulación/floculación, sin embargo, por ser un estudio exploratorio, este tema se encuentra fuera del alcance de la investigación.

5.5.6 Producción de lodos. El consumo de CaO promedio fue de 4,38 Kg CaO/m³ de lixiviado tratado. El consumo en la presencia de magnesio fue mayor (Figura 32), debido que para hidrolizarse, este elemento retira los iones hidroxilo del medio causando que se requiera mayor concentración de lechada para propiciar un aumento en el pH, sin embargo, la diferencia de consumos entre la concentración de 150 y 300 mg/L de magnesio no fue apreciable. Es importante resaltar que debido al procedimiento utilizado, el consumo de modificador de pH está relacionado exclusivamente con la concentración de magnesio y las características del lixiviado.

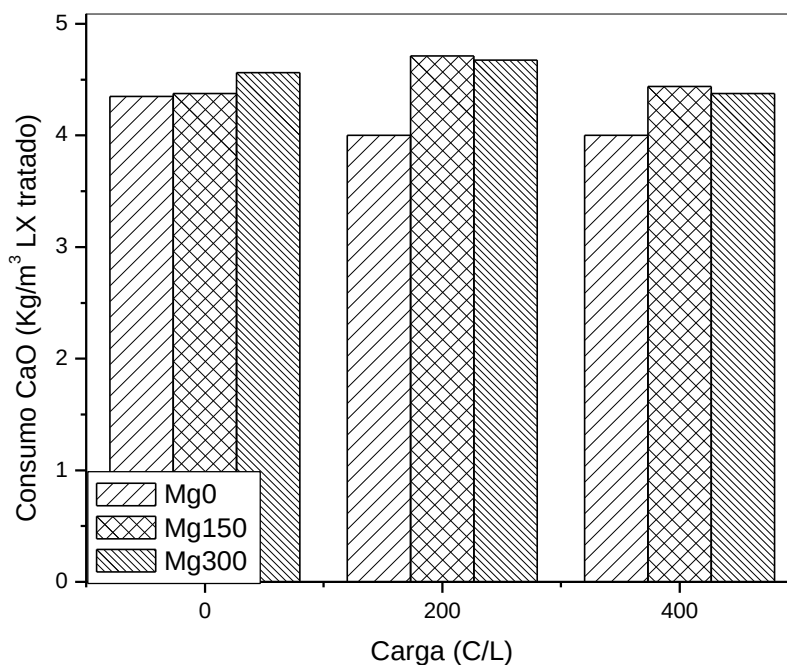


Figura 32 Consumo de CaO vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L).

La producción de lodos de coagulación-floculación por metro cúbico de lixiviado tratado vs la concentración de magnesio y la carga eléctrica, se presentan en la Figura 33. La desviación máxima de los datos fue del 1.2%. La producción de lodos se incrementó con el aumento en la concentración de magnesio debido al proceso de hidrólisis, sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos para la concentración de calcio en los efluentes tratados, es posible pensar en la reducción de los mismos al ajustar los consumos de CaO.

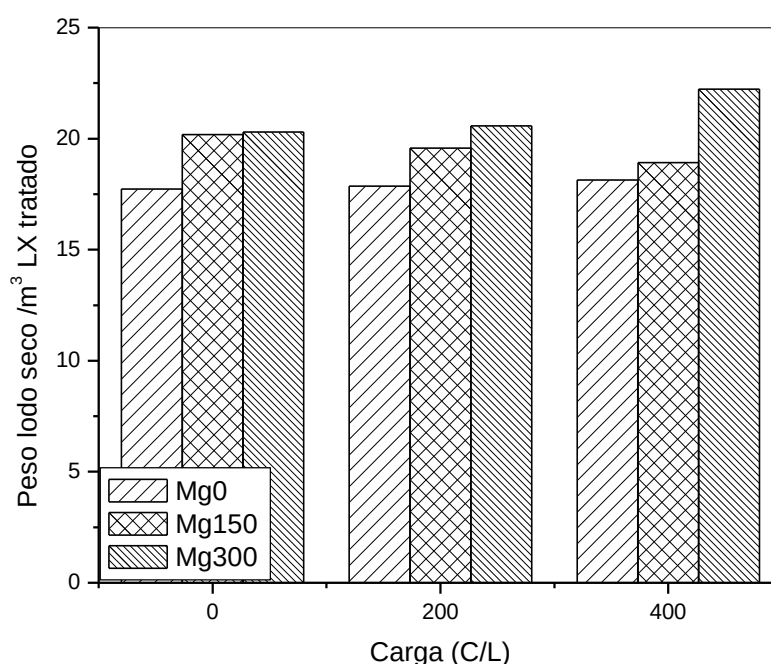


Figura 33 Producción de lodos vs carga eléctrica (C/L) y concentración de Mg (mg/L).

5.5.7 Contenido de cloruros y amonio. Se realizaron seguimientos al contenido de nitratos, cloruros y amonio durante el tratamiento utilizando los kits de Merck. Desafortunadamente los resultados presentaron desviaciones entre 0.28% y el 26%, por lo que no fue posible establecer una tendencia clara de reducción en estos parámetros, lo que se atribuye a que la metodología seguida para la determinación de estos iones no es válida para su utilización en lixiviados, posiblemente debido a interferencias como cianatos y cloro residual.

6 CONCLUSIONES

La electrodisolución de acero al carbono para el tratamiento de lixiviados se favoreció durante la operación Ex situ debido a la posibilidad de evitar la formación de capas de óxidos sobre los electrodos, la generación de compuestos organoclorados y el consumo de concentraciones de ácido superiores a 10,000 mg/L en el acondicionamiento del lixiviado.

Se encontró que la electrodisolución de acero al carbono en una matriz de ácido sulfúrico de $1,240 \pm 86$ mg/L, a 45°C en un reactor de electrodisolución de configuración monopolar y a densidades de corriente cercanas a 1 mA/cm^2 puede prevenir la posible formación de películas de óxidos sobre la superficie de los electrodos.

El incremento en el régimen de flujo favoreció la electrodisolución al reducir el consumo eléctrico del reactor en la etapa de operación en continuo; no obstante, la presencia de oxígeno disuelto reduce la concentración de hierro en solución.

Las condiciones apropiadas para reducir la concentración de color, turbidez, DQO y COD no fueron las mismas. El aumento en la concentración de magnesio y hierro favoreció la reducción del COD y no fue influyente en la reducción de color y la turbidez. Sin embargo, desfavoreció en un 14.9% las reducciones de DQO.

Por medio del proceso combinado de electrodisolución y floculación utilizando 300 mg/L de magnesio y 59.4 mg/L de hierro total adicionado (400 C/L) fue posible alcanzar reducciones promedio de turbidez, color, DQO y COD en el lixiviado del 99.7%, 76.2%, 81.8% y 37.2% respectivamente, además de reducciones de hierro y magnesio superiores al 94%, evidenciando que como tratamiento primario el esquema propuesto alcanza reducciones similares a las

obtenidas con otros procesos, siendo menos intensivo en el consumo de energía para la producción de hierro disuelto.

7 REFERENCIAS

- Amaral, L. y otros, 2010. Temperature and common-ion effect on magnesium oxide (MgO) hydration. *Ceramics International*, Volumen 36, p. 1047–1054.
- Apell, J. & Boyer, T., 2010. Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness. *Water Research*, Volumen 44, pp. 2419-2430.
- Arango Ruiz, A. & Gárces Giraldo, L., 2007. Diseño de una celda de electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales de la Industria Láctea. *Revista Universidad EAFIT*, 43(147), pp. 56-67.
- Arroyo, M. y otros, 2009. Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor. *Journal of Hazardous Materials*, Issue 169, p. 1127–1133.
- Ateya, B., Al Kharafi, F. & Abdalla, R., 2002. Electrochemical behavior of low carbon steel in slightly acidic brines. *Materials Chemistry and Physics*, Volumen 78, p. 534–541.
- Aziz, H. y otros, 2007. Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes. *Bioresource Technology*, Volumen 98, p. 218–220.
- Barnes, A., Sapsford, J., Dey, M. & Williams, K., 2009. Heterogeneous Fe(II) oxidation and zeta potential. *Journal of Geochemical Exploration*, Volumen 100, p. 192–198.
- Barsoukov, E. & Macdonald, J. R., 2005. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*. Segunda ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc..
- Bob, M. & Walker, H., 2001. Enhanced adsorption of natural organic matter on calcium carbonate particles through surface charge modification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volumen 191, pp. 17-25.
- Bouhezila, F., Hariti, M., Lounici, H. & Mameri, N., 2011. Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor. *Desalination*, p. doi:10.1016/j.desal.2011.07.032.
- Brillas, E., Calpe, J. & Casado, J., 2000. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Research*, Volumen 34, pp. 22-53.
- Buffle, J., Greter, F. & Haerdi, W., 1977. Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes.. *Analytical Chemistry*, 49(2), pp. 216-22..
- Bugaseo, S. E., 2009. *Diseño del Sistema de Tratamiento de Lixiviados – Relleno Sanitario Presidente*. Informe No. 1, Buga: s.n.

- Chen, Y. & Jepson, W., 1999. EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions. *Electrochimica Acta*, Volumen 44, pp. 4453-4464.
- Choo, K. & Kang, S., 2003. Removal of residual organic matter from secondary effluent by iron oxides adsorption. *Desalination*, Volumen 154, pp. 139-146.
- Ciorba, G., Radovan, C., Vlaicu, I. & Pitulice, L., 2000. Correlation between organic component and electrode material: consequences on removal of surfactants from wastewater. *Electrochimica Acta*, Volumen 46, p. 297–303.
- Comstock, S., Boyer, T., Graf, K. & Townsend, T., 2010. Effect of landfill characteristics on leachate organic matter properties and coagulation treatability. *Chemosphere*, Volumen 81, p. 976–983.
- Dávila, J., Marriaga, N. & Machuca, F., 2011. Treatment of vinasses by electrocoagulation–electroflotation using the Taguchi method. *Electrochimica Acta*, 56(22), p. 7433–7436.
- Duan, J. & Gregory, J., 2003. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, Volumen 100 –102, p. 475–502.
- El-Gohary, F. & Tawfik, A., 2009. Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process. *Desalination*, Volumen 249, p. 1159–1164.
- El-Nagga, M., 2006. Effects of Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ anions on the anodic behavior of carbon steel in deaerated 0.50 M NaHCO₃ solutions. *Applied Surface Science*, Volumen 252, p. 6179–6194.
- Emamjomeh, M. & Sivakumar, M., 2009. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management*, Volumen 90, p. 1663–1679.
- Gendel, Y. & Lahav, O., 2010. A new approach to increasing the efficiency of low-pH Fe-electrocoagulation applications. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 183, p. 596–601.
- Génin, J., Ruby, C., Géhin, A. & Refait, P., 2006. Synthesis of green rusts by oxidation of Fe(OH)₂, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; Eh–pH Pourbaix diagrams. *C.R. Geoscience*, Volumen 338, pp. 433-446.
- Gheraout, D., Wahib Naceur, M. & Aouabed, A., 2011. On the dependence of chlorine by-products generated species formation of the electrode material and applied charge during electrochemical water treatment. *Desalination*, p. doi:10.1016/j.desal.2011.01.010.
- Huang, C., Chen, L. & Yang, C., 2009. Effect of anions on electrochemical coagulation for cadmium removal. *Separation and Purification Technology*, Volumen 65, p. 137–146.

- Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O. & Talha Gonullu, M., 2008. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 154, p. 381–389.
- Ismail, I. y otros, 2012. Combined coagulation flocculation pre treatment unit for municipal wastewater. *Journal of Advanced Research*, Volumen 3, p. 331–336.
- Jolivet, J. y otros, 2010. Design of metal oxide nanoparticles: Control of size, shape crystalline structure and functionalization by aqueous chemistry. *Comptes Rendus Chimie*, Volumen 13, p. 40–51.
- Jolivet, J., Tronc, E. & Chanéac, C., 2006. Iron oxides: From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility. *C. R. Geoscience*, Volumen 338, pp. 488-497.
- Kabdasli, I., Safak, A. & Tünay, O., 2008. Bench-scale evaluation of treatment schemes incorporating struvite precipitation for young landfill leachate. *Waste Management*, Volumen 28, p. 2386–2392.
- Kannan, K., Karthikeyan, G. & Tamilselvan, N., 2006. Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without active Areca catechu nut carbon. *Journal of Hazard Materials*, Volumen B137, pp. 1803-1809.
- Labanowski, J., Pallier, V. & Feuillade-Cathalifaud, G., 2010. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 179, p. 166–172.
- Lacasa, E. y otros, 2011. Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 171, p. 1012– 1017.
- Lakshmanan, D., Clifford, D. & Samanta, G., 2009. Ferrous and Ferric Ion Generation During Iron Electrocoagulation. *Environmental Science & Technology*, Volumen 43, p. 3853–3859.
- Larue, O. & Vorobiev, E., 2003. Floc size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data. *International Journal Mineral Processing*, Volumen 71, p. 1 – 15.
- Liao, M. & Randtke, S., 1986. Predicting the removal of soluble organic contaminants by lime softening. *Water Research*, 20(1), pp. 27-35.
- Li, P., Tan, T. & Lee, J., 1996. Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid. *Corrosion Science*, Volumen 38, pp. 1935-1955.
- Liu, X. y otros, 2012. Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 200-202, pp. 39-51.
- Li, X. y otros, 2011. Landfill leachate treatment using electrocoagulation. *Procedia Environmental Sciences*, Volumen 10, p. 1159 – 1164.

- Machuca Martinez, F., Marriaga Cabrales, N. & Cardona Palomino, C., 2011. *Wastewater treatment comprising electrodisolution, flocculation and oxidation*. s.l. Patente nº WO2011158195.
- Machuca Martinez, F., Marriaga Cabrales, N. & Dávila Rincón, J., 2010. *Process to reduce the chemical oxygen demand, total organic carbon, and total solids in vinasse by electro-flotation/oxidation*. s.l. Patente nº WO2010070622.
- Mahmud, K. & Hossain, M. D. S. S., 2012. Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries. *Waste Management*, Volumen 32, p. 2096–2105.
- Mansouri, K. y otros, 2011. Application of electrochemically dissolved iron in the removal of tannic acid from water. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 172, pp. 970-976.
- Mariam, T. & Nghiem, L., 2010. Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes. *Desalination*, Volumen 250, p. 677–681.
- Matheo patent© Enero, 2012. *Matheo patent© Enero*, s.l.: s.n.
- McGarry, S. & Baker, A., 2000. Organic acid fluorescence: applications to speleothem palaeoenvironmental reconstruction. *Quaternary Science Reviews*, Volumen 19, pp. 1087-1101.
- Méndez Novelo, R. y otros, 2009. Comparación de cuatro tratamientos fisicoquímicos de lixiviados.. *Ingeniería Revista Académica Universidad Autónoma de Yucatán*, 3(25), pp. 133-145.
- Merzouk, B. y otros, 2009. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique A case study. *Journal of Hazardous Materials* , Volumen 164, p. 215–222.
- Meunier, N., Drogui, P., Mercier, G. & Blais, J., 2009. Treatment of metal-loaded soil leachates by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, Volumen 67, p. 110–116.
- Ministerio de Ambiente, V. y. D. T. -. M. d. I. R. d. C., 2005. *Decreto 838, por el cual se modifica el Decreto 1713 de 2002 sobre disposición final de residuos sólidos y se dictan otras disposiciones*. Santafé de Bogota, D.C: s.n.
- Ministerio del Medio Ambiente, R. d. C., 2002. *Decreto 1713, reglamenta la Ley 142 de 1994, la Ley 632 de 2000 y la Ley 689 de 2001: prestación del servicio público de aseo, y el Decreto Ley 2811 de 1974 y la Ley 99 de 1993 en relación con la Gestión Integral de Residos sólidos*. Santafé de Bogota, D.C: s.n.
- Mollah, M. y otros, 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen B114, p. 199–210.
- Moreno-Casillas, H. y otros, 2007. Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Separation and Purification Technology*, Volumen 56, p. 204–211.

- Morgan, B. & Lahav, O., 2007. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, Volumen 68, pp. 2080-2084.
- Mouedhen, M., Feki, M., De Petris Wery, M. & Ayedi, H., 2007. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, Issue 150, pp. 124-135.
- Neyens, E. & Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 98, p. 33.
- Ofir, E., Oren, Y. & A., A., 2007. Comparing pretreatment by iron of electro-flocculation and chemical flocculation. *Desalination*, Volumen 204, p. 87–93.
- Pagitsas, M., Diamantopoulou, A. & Sazou, D., 2003. A point defect model for the general and pitting corrosion on iron /oxide/electrolyte interface deduced from current oscillations. *Chaos, Solitons and Fractals*, Volumen 17, p. 263–275.
- Petrovic, M., Kastelan-Macan, M. & Horvat, A., 1999. Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles. *Water, Air and Soil Pollution*, 111((1-4)), pp. 43-56.
- Plataforma Engineering Village, 2013. *Engineering Village*. [En línea] Available at: www.engineeringvillage.com [Último acceso: Abril 2013].
- Procuraduría General de la Nación, P. d. p. a. A. y. A., 2004. *Informe de seguimiento gestión de residuos sólidos en Colombia*. Santafé de Bogota, D.C: s.n.
- Quan, X. y otros, 2010. Simultaneous removal of ammonia, P and COD from anaerobically digested piggery wastewater using an integrated process of chemical precipitation and air stripping. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 178, p. 326–332.
- Renou, S. y otros, 2008. landfill leachate treatment: review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), pp. 468-493..
- Renzun Zhao, R., Novak, J. & Goldsmith, C., 2012. Evaluation of on-site biological treatment for landfill leachates and its impact: A size distribution study. *Water Research*, Volumen 46, pp. 3837-3848.
- Rios, G., Almeraya, F. & Herrera, M., 2005. Electrode Passivation in the electrocoagulation process.. *Portugaliae Electrochimica Acta*, Volumen 23, pp. 17-34..
- Rocha, E. y otros, 2011. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. *Solar Energy*, Volumen 85, p. 46–56.
- Ruby, C. y otros, 2010. Synthesis and transformation of iron-based layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, Volumen 48, pp. 195-202.

- Sang, Y. y otros, 2009. *Characterization and Flocculation Treatment of Organic Substances Present in Landfill Leachate*. s.l., s.n., pp. 1-4.
- Sasson, M., Calmano, W. & Adin, A., 2009. Iron-oxidation processes in an electroflocculation (electrocoagulation) cell. *Journal of Hazardous Materials*, p. 10.1016/j.jhazmat.2009.06.057.
- Sazou, D. & Pagitsas, M., 2002. Nitrate ion effect on the passive film breakdown and current oscillations at iron surfaces polarized in chloride-containing sulfuric acid solutions.. *Electrochimica Acta*, Volumen 47, p. 1567–1578.
- Scaccia, S., Carewska, M., Bartolomeo, A. & Prosini, P., 2002. Thermoanalytical investigation of iron phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions. *thermochimica Acta*, Volumen 383, pp. 145-152.
- Semerjian, L. & Ayoub, G., 2003. High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment. *Advances in Environmental Research*, Volumen 7, p. 389–403.
- Sir, M. y otros, 2012. The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate.. *Journal of Hazardous Materials* , Volumen 207–208, p. 86–90..
- Slack, R., Gronow, J. & Voulvoulis, N., 2005. Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate. *Science of the Total Environment*, Volumen 337, pp. 119-137.
- Streat, M., Hellgardt, K. & Newton, N., 2008. Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment Part 1. Preparation and physical characterization. *Process Safety and Environmental Protection*, Volumen 86, pp. 1-9.
- Sunil, B., Shrihari, S. & Nayak, S., 2009. Shear strength characteristics and chemical characteristics of leachate-contaminated lateritic soil. *Engineering Geology*, Volumen 106, pp. 20-25.
- Urtiaga, A., Rueda, A., Anglada, A. & I., O., 2009. Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot plant scale. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 166, p. 1530–1534.
- Valcarce, M. & Vazquez, M., 2008. Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions. *Electrochimica Acta*, Volumen 53, p. 5007–5015.
- Valencia, V., Agudelo, J., Restrepo, I. & Cajigas, A., 2007. *Evaluación del tratamiento fisicoquímico de lixiviados parcialmente estabilizados, estudio de caso: Vertedero de Navarro*. Cali, Colombia, s.n.
- Veli, S., Tuba Öztürk, T. & Dimoglo, A., 2008. Treatment of municipal solid wastes leachate by means of chemical- and electro-coagulation. *Separation and Purification Technology*, Volumen 61, pp. 82-88..

- Verma, A., Dash, R. & Bhunia, P., 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, Volumen 93, pp. 154-168.
- Voegelin, A. y otros, 2010. Effect of phosphate, silicate, and Ca on Fe(III)-precipitates formed in aerated Fe(II)- and As(III)-containing water studied by X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (2010), Volumen 2010, pp. 164-186.
- Vukovic, M., 1996. Anodic dissolution of Armco iron in 0.5 M H₂SO₄ in the presence of adsorbed chloride ions. *Hydrometallurgy*, Volumen 42, pp. 387-398.
- Vukovic, M., 1996. Influence of pH on the dissolution kinetics of iron in sulphuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, Volumen 43, pp. 79-93.
- Vymazal, J., 2009. The use of constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. *Ecological Engineering*, Volumen 35, pp. 1-17.
- Vymazal, J. & Kropfelova, L., 2008. Removal of organics in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow: A review of the field experience. *Science of the Total environment*, p. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.08.032.
- Wang, H., Keller, A. & Clark, K., 2011. Natural organic matter removal by adsorption onto magnetic permanently confined micelle arrays. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 194, p. 156–161.
- Wu, Y. y otros, 2011. Transformation of metals speciation in a combined landfill leachate treatment. *Science of the Total Environment*, Volumen 409, p. 1613–1620.
- Wu, Y. y otros, 2010. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. *Process Safety and Environmental Protection*, Volumen 88, p. 276–284.
- Xiao, F., Zhanga, X. & J., M., 2009. Indecisiveness of electrophoretic mobility determination in evaluating Fe(III) coagulation performance. *Separation and Purification Technology*, Volumen 68, p. 273–278.
- Yalcuk, A. & Ugurlu, A., 2009. Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment. *Bioresource Technology*, Volumen 100, p. 2521–2526.
- Zayas, T. y otros, 2007. Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent. *Separation and purification Technology*, Volumen 57, pp. 270-276..
- Zeng, Y., Yang, C., Pu, W. & X., Z., 2007. Removal of silica from heavy oil wastewater to be reused in a boiler by combining magnesium and zinc compounds with coagulation. *Desalination*, Volumen 216, p. 147–159.

Zhao, G. y otros, 2010. Highly efficient and energy-saving sectional treatment of landfill leachate with a synergistic system of biochemical treatment and electrochemical oxidation on a boron-doped diamond electrode. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 179, p. 1078–1083.

Zhao, R., Novak, J. & Goldsmith, D., 2012. Evaluation of on-site biological treatment for landfill leachates and its impact: A size distribution study. *Water Research*, Volumen 46, pp. 3837-3848.

Zouboulis, A., Chai, X. & Katsoyiannis, I., 2004. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. *Journal of Environmental Management*, Volumen 70, p. 35–41.