



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERIA AMBIENTAL – AGUA

**PROCESOS DE OXIDACION AVANZADA TIPO FENTON CON Y SIN LUZ SOLAR PARA
EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS PRETRATADOS DE RELLENOS SANITARIOS.**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:

AIDA GABRIELA ROSALES HERNÁNDEZ

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA,
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

COMITÉ TUTOR:

DRA. SILVIA LUCILA GELOVER DE SANTIAGO,
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGIA DEL AGUA

DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ,
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

DRA. GEORGINA FERNANDEZVILLAGÓMEZ,
FACULTAD DE INGENIERIA, UNAM

DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE,
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D. F. FEBRERO 2014

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Gelover Santiago, Silvia Lucila
Secretario: Dra. Fernández Villagómez, Georgina
Vocal: Dra. Gutiérrez Alejandre, Aída
1^{er}. Suplente: Dra. Ramírez Zamora, Rosa María
2^{do}. Suplente: Dr. Monje Ramírez, Ignacio

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Instituto de Ingeniería, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

DEDICATORIAS

A la memoria de mis Padres †, porque gracias a ellos, a sus enseñanzas y consejos he llegado hasta aquí. Les amo y extraño, siempre están y estarán presentes en mi vida.

A Jorge, el mejor compañero de vida que pude encontrar. Te amo y agradezco tu apoyo, comprensión, paciencia y la motivación para continuar cada día, a pesar de las adversidades.

A mis tíos Oscar y Norma por creer siempre en mí y nunca dejarme sola en ningún momento. Los quiero mucho.

A mis primos, Vianey y Ale; Lau y Rodrigo; Jaque, Luis, los quiero mucho, gracias por sus consejos y por preocuparse por mí. En general a todos mis primos.

A mi amiga Verania por siempre estar a mi lado en los momentos buenos y malos, aconsejarme, motivarme y brindarme su valiosa amistad a pesar de la distancia.

A mi amigo Raúl, por acompañarnos en esta etapa, por escucharme y aconsejarme sin juzgar.

A toda mi familia, porque a pesar de todo los quiero.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida y permitirme culminar este proyecto.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme formar parte de ella, utilizar sus instalaciones y aportarme los conocimientos técnicos y culturales para mi formación profesional y personal.

Agradezco infinitamente a la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por darme la oportunidad de trabajar bajo su tutoría, compartirme sus conocimientos, su apoyo y comprensión.

A mi comité tutor por sus aportaciones para enriquecer este trabajo.

Agradezco a la técnico académico M. en C. Leticia García Montes de Oca por su apoyo y enseñanzas en las técnicas de laboratorio. A demás le agradezco sus consejos, apoyo moral y su amistad.

A la Dra. María Neftalí Rojas Valencia por sus aportaciones a este trabajo, compartiendo sus conocimientos y material sobre el tema.

A la Dra. Myriam Solís por su amistad, tiempo y contribuciones a este trabajo, te admiro mucho.

A la Dra. Ariadna Morales por su apoyo en los cálculos de las cinéticas.

A mis amigos y compañeros Oswaldo, Rosalba, Mario, Sandy, Miriam Julia, Fabricio, Ale, Kyty, Mariana, Estrella. Además a todos los integrantes del equipo de proyecto CONAGUA: Tetzin, Kari, Mirna, Emanuel, Rolando, Germán, Iván, Ignacio, Karla, Hugo, Obed y Caro de quienes he aprendido mucho.

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de maestría.

Al Instituto de Ingeniería por aportarme todos los recursos necesarios y las instalaciones para efectuar este trabajo.

CONTENIDO

CONTENIDO	5
Índice de tablas.....	7
Índice de Ilustraciones.....	9
RESUMEN.....	12
1. INTRODUCCIÓN	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo general	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3. MARCO TEÓRICO	17
3.1 Generalidades del reactivo de Fenton	17
3.1.1 Química de la Reacción de Fenton.....	18
3.1.2 Procesos tipo Fenton	20
3.1.2.1 Proceso Fenton homogéneo.....	23
3.1.2.2 Proceso Fenton homogéneo con luz solar (foto-Fenton).....	25
3.1.2.2.1 Parámetros de influencia de los procesos Fenton y foto-Fenton en fase homogénea 28	
3.1.2.2.2 Parámetros de influencia de los procesos Fenton y foto-Fenton en fase homogénea 28	
3.1.2.3 Proceso Fenton heterogéneo con luz solar	29
3.1.2.3.1 Parámetros de influencia en el proceso foto Fenton heterogéneo	33
3.2 Escorias Metalúrgicas	34
3.3 Generalidades de los lixiviados de Rellenos Sanitarios	36
3.3.1 Definición.....	37
3.3.2 Tipos de lixiviados	37
3.3.3 Composición y características	39
3.3.4 Toxicidad de lixiviados	40
3.3.5 Problemática y riesgo ambiental asociado a su producción	42
3.3.6 Marco normativo	43
3.3.7 Métodos de tratamiento de lixiviados	44
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	51
4.1 Muestreo y caracterización del lixiviado de RS.....	51
4.2 Pretratamientos.....	54
4.2.1 Coagulación-floculación-sedimentación (CFS)	54
4.2.2 Sistema biológico tipo lodos activados (LA)	56

4.3 Procesos de oxidación avanzada tipo Fenton	58
4.3.1 Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton homogéneo sin luz	58
4.3.2 Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton homogéneo con luz	59
4.3.3 Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton heterogéneo con luz.....	60
5. RESULTADOS Y SU ANALISIS.....	63
5.1 Caracterización del lixiviado crudo.....	63
5.2 Pretratamientos.....	65
5.2.1 Coagulación- floculación-sedimentación (CFS)	65
5.2.2 Sistema de lodos activados (LA).....	71
5.3 Procesos de oxidación avanzada tipo Fenton	73
5.3.1 Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton homogéneo sin luz (TFH)	73
5.3.2 Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton homogéneo con luz (FFH)	76
5.3.3 Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton heterogéneo con luz (FFHe).....	78
5.4 Comparación de los sistemas evaluados de tratamiento	83
6. CONCLUSIONES	91
RECOMENDACIONES	93
REFERENCIAS	94
ANEXOS.....	1011

Índice de tablas

Tabla 3.1. Potenciales de oxidación de diferentes especies químicas	18
Tabla 3.2. Cuadro comparativo del proceso de Fenton homogéneo y heterogéneo. (Soon, 2011) ..	22
Tabla 3.3. Estudios del proceso de Fenton enfocados al tratamiento de lixiviados.	24
Tabla 3.4. Ventajas y desventajas del proceso foto-Fenton	26
Tabla 3.5. Estudios en los que evalúan al proceso de foto-Fenton para tratamiento de lixiviados. .	27
Tabla 3.6. Clasificación de algunos materiales que se pueden emplear en el proceso de foto-Fenton heterogénea. (Solís, 2013).....	31
Tabla 3.7. Catalizadores sintetizados para la reacción de Fenton.	32
Tabla 3.8. Estudios reportados para contaminantes tratados por procesos foto-Fenton heterogéneo.	32
Tabla 3.9. Composición química de escorias de hierro y acero en términos de óxidos metálicos cuantificados por la técnica de fluorescencia con Rayos X (Huanosta, 2009).....	34
Tabla 3.10. Compuestos con carácter ácido-base.....	35
Tabla 3.11. Estudios que ejemplifican la capacidad de oxidación de las escorias bajo diversas condiciones. (Huanosta, 2009).....	36
Tabla 3.12. Clasificación de los lixiviados de acuerdo a su edad.	38
Tabla 3.13. Factores que influyen en las características del lixiviado de relleno sanitario.....	40
Tabla 3.14. Comparación y toxicidad evaluada a lixiviados de RS empleando <i>Vibrio Fisheri</i> (Cotman, 2010).	40
Tabla 3.15. Contaminantes con propiedades tóxicas encontrados en lixiviados.....	42
Tabla 3.16. Comparación de valores de parámetros fisicoquímicos de la NOM-001SEMARNAT y normas aplicables en varios países para lixiviados tratados (Kurniawan,2006; NOM-001-SEMARNAT)	44
Tabla 3.17. Tipos de disposición de Lixiviados.....	45
Tabla 3.18. Procesos de tratamiento de lixiviados	47
Tabla 3.19. Lista de sistemas típicos de Procesos Avanzados de Oxidación (Abbas, 2009).....	49
Tabla 4.1. Parámetros fisicoquímicos y métodos analíticos.	53
Tabla 4.2. Características del coagulante	54
Tabla 4.3. Factores considerados para el pre-tratamiento por CFS.....	54
Tabla 4.4. Matriz de pruebas del DCC para el pretratamiento por CFS.	55
Tabla 4.5. Parámetros de operación para la etapa de CFS	56
Tabla 4.6. Condiciones de operación aplicadas al lixiviado pretratado para el proceso tipo Fenton sin luz	59
Tabla 4.7. Condiciones óptimas para proceso tipo Fenton en fase homogénea con luz	60
Tabla 4.8. Características de la escoria, (Huanosta, 2009; Solís, 2013).....	60
Tabla 4.9. Factores considerados para el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton heterogéneo con luz.	61
Tabla 4.10. Matriz de pruebas del DCC para la reacción tipo Fenton heterogéneo con luz.	62
Tabla 5.1. Caracterización del lixiviado crudo (n= 3).....	63
Tabla 5.2. Caracterización del lixiviado crudo del RS de Tlalnepantla (Báez, 2009).....	64
Tabla 5.3. Resultados experimentales del DCC para el pretratamiento del lixiviado por coagulación-floculación-sedimentación	66

Tabla 5.4. Análisis de varianza para el DCC del pretratamiento de coagulación-floculación	67
Tabla 5.5. Valores óptimos calculados para la máxima remoción de color, turbiedad y DQO mediante el proceso CFS.....	69
Tabla 5.6. Caracterización del lixiviado pretratado por CFS (n=3)	70
Tabla 5.7. Caracterización del lixiviado pretratado por el sistema de lodos activados (n=3).....	71
Tabla 5.8. Comparación de las características fisicoquímicas y porcentajes de remoción de los efluentes obtenidos en los pretratamientos de CFS y LA.....	72
Tabla 5.9. Cuadro comparativo de los efluentes producidos por el proceso tipo Fenton sin luz (TFH)	74
Tabla 5.10. Cuadro comparativo de los efluentes resultantes por el proceso tipo Fenton con luz....	76
Tabla 5.11. Resultados experimentales del DCC para el tratamiento por FFHe.....	78
Tabla 5.12. Análisis de varianza del DCC para el proceso FFHe	79
Tabla 5.13. Valores óptimos calculados para la máxima remoción de DQO y color mediante el proceso FFHe	80
Tabla 5.14. Cuadro comparativo de los efluentes resultantes por el proceso FFHe pretratados con CFS y LA	81
Tabla 5.15. Porcentajes de remoción globales de los sistemas evaluados en el tratamiento del lixiviado utilizado en este estudio.	84
Tabla 5.16. Valores de constantes de reacción aparentes calculadas para los sistemas tipo Fenton.	846
Tabla 5.17. Cuadro comparativo de toxicidad de los sistemas globales de tratamiento	89
Tabla 5.18. Comparativo entre los mejores efluentes obtenidos por los sistemas de tratamiento con la normativa nacional e internacional.....	90

Índice de Ilustraciones

Ilustración 3.1 Tipos de procesos de Fenton (Soon, 2011)	20
Ilustración 3.2 Diagrama del ciclo catalítico de la reacción foto-Fenton (Cáceres, 2002).....	25
Ilustración 4.1. Diagrama general de la metodología experimental.....	51
Ilustración 4.2. Fotos del relleno sanitario de Tlalnepantla	52
Ilustración 4.3. Laguna de lixiviados del relleno sanitario de Tlalnepantla, Edo. de Méx.	52
Ilustración 4.4 Equipo de prueba de Jarras empleado para el pretratamiento por CFS.....	56
Ilustración 4.5. Sistema biológico implementado con lodos activados (a) lixiviado crudo inicial y (b) lixiviado biodegradado después de 7 días.	57
Ilustración 4.6. Sistema del proceso Fenton en fase homogénea.	58
Ilustración 4.7. Equipo de simulación solar.	59
Ilustración 5.1. Coloración lixiviado crudo.....	63
Ilustración 5.2. Toxicidad del lixiviado crudo.	65
Ilustración 5.3. Diagrama de Pareto para (a) turbiedad, (b) color y (c) DQO.....	68
Ilustración 5.4. Diagrama de superficie de respuesta para la optimización múltiple de factores del proceso de CFS	69
Ilustración 5.5. Diagrama de contornos de la superficie de respuesta para la optimización múltiple de factores del proceso CFS	69
Ilustración 5.6. (a) Lixiviado crudo (b) Efluente obtenido del proceso de CFS	70
Ilustración 5.7. (a) Lixiviado crudo (b) Efluente obtenido del proceso de LA	72
Ilustración 5.8. Gráfico comparativo de toxicidad entre el lixiviado crudo y los efluentes de los dos pretratamientos.....	73
Ilustración 5.9. Porcentajes de remoción alcanzados por el proceso TFH en lixiviados pretratados por CFS y LA	74
Ilustración 5.10. Gráfico comparativo de toxicidad entre el lixiviado crudo, los efluentes de los dos pretratamientos y los efluentes del tratamiento por TFH.	75
Ilustración 5.11. Porcentajes de remoción alcanzados por el proceso FFHe en lixiviados pretratados por CFS y LA.....	76
Ilustración 5.12. Gráfico comparativo de toxicidad entre el lixiviado crudo, los efluentes de los dos pretratamientos y los efluentes del tratamiento por FFH.	77
Ilustración 5.13. Gráfico con los porcentajes de remoción por experimento.....	78
Ilustración 5.14. Diagramas de Pareto para la remoción de (a) color y (b) DQO mediante el proceso FFHe.....	79
Ilustración 5.15. Diagrama de superficie de respuesta para la optimización múltiple de factores del proceso de FFHe	80
Ilustración 5.16. Diagrama de contornos de la superficie de respuesta para la optimización de factores del proceso de FFHe	81
Ilustración 5.17. Porcentajes de remoción alcanzados por el proceso tipo Fenton heterogéneo con luz solar.....	82
Ilustración 5.18. Gráfico comparativo de toxicidad entre el lixiviado crudo, los efluentes de los dos pretratamientos y los efluentes del tratamiento por FFHe	83
Ilustración 5.19. Remoción de color obtenida durante las reacciones de oxidación avanzada tipo Fenton.....	85

Ilustración 5.20. Remoción de DQO obtenida durante las reacciones de oxidación avanzada tipo Fenton.....	85
Ilustración 5.21. Remoción de color por cada uno de los sistemas globales de tratamiento.....	87
Ilustración 5.22. Remoción de COD por cada uno de los sistemas globales de tratamiento.	87
Ilustración 5.23. Remoción de DQO por cada uno de los sistemas globales de tratamiento	88
Ilustración 5.24. Remoción de nitrógeno amoniacal por cada uno de los sistemas globales de tratamiento.....	88
Ilustración 5.25. Gráfico comparativo de toxicidad entre el lixiviado crudo y los efluentes tratados por los POA´s tipo Fenton.....	89

ABREVIATURAS

AGV	Ácidos grasos volátiles
CFS	Coagulación-floculación-sedimentación
COD	Carbono Orgánico Disuelto
COX	Compuestos Orgánicos Xenobióticos
DBO ₅	Demanda Biológica de Oxígeno cinco (prueba 5 días)
DCC	Diseño Central Compuesto
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EC _{XX}	Dosis de contaminante para XX % de Inhibición
FFH	Tipo Fenton Homogéneo con Luz
FFHe	Tipo Fenton Heterogéneo con Luz
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
IB	Índice de biodegradabilidad (DBO ₅ /DQO)
LA	Lodos activados
NH ₃ -N	Nitrógeno en forma de amoníaco
·OH	Radical hidroxilo
pH	Potencial de hidrógeno
PMP	Polimetilpentano
POA	Proceso de Oxidación Avanzada
ROS	Reactive Oxygen Species por sus siglas en inglés
RS	Relleno Sanitario
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
TFH	Tipo Fenton Homogéneo
UV	Ultra violeta

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el desempeño a nivel laboratorio de los procesos de oxidación avanzada tipo Fenton con y sin luz solar para el tratamiento de lixiviados pretratados de rellenos sanitarios.

Se empleó el proceso de Fenton ya que ha sido ampliamente estudiado como una de las mejores alternativas para el tratamiento de diversos contaminantes recalcitrantes orgánicos en el agua. Una solución de Fe^{2+} y otra de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) constituyen el reactivo de Fenton, cuando se utilizan soluciones de Fe^{3+} se denomina reactivo tipo Fenton, en el cual se generan radicales hidroxilo altamente reactivos ($\cdot\text{OH}$) que pueden oxidar diversos contaminantes orgánicos. Ambos sistemas oxidantes son lentos y necesitan la asistencia de energía, como la irradiación de luz solar y UV. Estos sistemas se denominan procesos foto-Fenton o tipo foto-Fenton.

Los sistemas de oxidación evaluados en este trabajo para el tratamiento de lixiviados fueron: procesos tipo Fenton, tipo foto-Fenton ambos en fase homogénea y finalmente el proceso Fenton en fase heterogénea asistido con luz solar.

En el caso particular del sistema en fase heterogénea, se empleó como catalizador una escoria procedente de la industria del proceso de obtención de cobre. El lixiviado crudo empleado fue colectado en el relleno sanitario de Tlalnepantla, Estado de México.

La metodología experimental utilizada se dividió en tres etapas: 1) caracterización del lixiviado crudo, 2) pruebas de pretratamiento del lixiviado, utilizando coagulación-floculación-sedimentación (CFS) y lodos activados (LA) y, 3) pruebas de tratamiento de los lixiviados pretratados mediante las distintas modalidades del proceso de Fenton señaladas, utilizando como fuente de luz solar una lámpara de Xenon de un simulador solar.

En la caracterización del lixiviado de relleno sanitario se determinaron diversos parámetros como: pH, turbiedad, color, DQO, DBO_5 , conductividad eléctrica, nitrógeno amoniacal, toxicidad (EC_{50}) entre otros. Los parámetros relacionados con el contenido de materia orgánica y sus valores fueron: COD (6,085), DQO (15,350 mg/L) y DBO_5 (9,180 mg/L). Con estos datos fue posible conocer el índice de biodegradabilidad (IB) de 0.598 lo cual indica que el lixiviado es biodegradable. Adicionalmente se determinó un $\text{EC}_{50}=3.125$.

Los resultados de los pretratamientos muestran que, el sistema de LA es mejor para remover COD y DQO (remociones de 68 y 53 % respectivamente) del lixiviado crudo en comparación con el proceso de CFS. En contraste, el proceso de CFS presenta mejores remociones de turbiedad y color con valores de 92 y 78% respectivamente. El pretratamiento por LA favorece a los sistemas de oxidación debido a que presenta una mayor remoción de compuestos orgánicos biodegradables, dejando únicamente los compuestos recalcitrantes.

Al comparar las aportaciones individuales de los sistemas de oxidación avanzada aplicados a los efluentes resultantes de cada pretratamiento, se encontró que el proceso de foto-Fenton en fase

homogénea presenta mayores porcentajes de remoción de DQO, COD y DBO₅ con respecto a los otros sistemas.

Finalmente, se realizaron comparaciones entre trenes de tratamiento, encontrando que el sistema lodos activados acoplado con tipo Fenton homogéneo con luz presenta los mejores valores de remoción de color, DQO, COD y DBO₅, con valores de 88, 93, 85 y 92% respectivamente, pero su toxicidad aún es importante con un valor de dosis letal 50 $EC_{50} = 14.2$. Por otra parte, el sistema de lodos activados acoplado al proceso tipo Fenton homogéneo muestra valores menores que el sistema antes mencionado, y su toxicidad disminuye con un valor de $EC_{50} = 43.42$.

1. INTRODUCCIÓN

El reactivo de Fenton se clasifica como un Proceso de Oxidación Avanzada (POA), del cual se aprovecha su capacidad de generación *in-situ* de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), especie química con un elevado potencial de oxidación, que se produce en fase homogénea a partir de la descomposición de un agente oxidante (peróxido de hidrógeno) por un catalizador (metal de transición comúnmente una sal de hierro (II)). Existe una variedad de este proceso conocida como el tipo Fenton, que se compone por una solución de Fe^{3+} y otra de peróxido de hidrógeno. Estos radicales $\bullet\text{OH}$ son capaces de oxidar diversos compuestos orgánicos de forma no selectiva y con altas velocidades de reacción. Esta propiedad puede permitir obtener la completa mineralización de los contaminantes o su degradación en sustancias más fácilmente biodegradables. Sin embargo, estos procesos presentan la desventaja de operar eficientemente a valores ácidos de pH (3-4) y de generar lodos (residuos peligrosos) lo que ocasiona la pérdida del catalizador.

Una de las modificaciones del reactivo de Fenton, considerada como tecnología de vanguardia eficiente y en desarrollo, es el proceso tipo Fenton en fase heterogénea asistido con luz solar (Foto Fenton en fase heterogénea). Este proceso presenta diversas ventajas económicas y ambientales respecto al realizado en fase homogénea, por lo tanto la reacción es más rápida y eficiente por el uso de la energía luminosa que funciona como un catalizador adicional de la descomposición de peróxido de hidrógeno y que también incrementa la capacidad catalítica del óxido de hierro (Vilar, 2011).

El proceso tipo Fenton en fase heterogénea puede emplear como catalizador a óxidos o iones de hierro, soportados en diferentes materiales porosos, que pueden ser costosos. En la actualidad, se busca disponer de catalizadores alternativos que sean eficientes y significativamente más económicos, como podrían ser suelos y residuos o subproductos industriales ricos en óxidos de hierro; dentro de los subproductos industriales, las escorias metalúrgicas destacan por su alto contenido de óxidos de metales de transición y muy bajo costo (\$3M.N./ton). Debido a este bajo costo, la aplicación de éste en el tratamiento de corrientes altamente cargadas con diversos compuestos orgánicos, como los lixiviados de rellenos sanitarios, es el mayor reto que se puede enfrentar en el área de la ingeniería ambiental.

Dentro de ese contexto es conveniente mencionar que México ocupa uno de los primeros lugares en América Latina en generación de residuos sólidos urbanos (RSU). La generación promedio de RSU en el país ha incrementado notablemente en los últimos años, como resultado principalmente del crecimiento urbano, desarrollo industrial, las modificaciones tecnológicas, el gasto de la población y el cambio en los patrones de consumo. En 1997 se producían 306 kg/hab/ año y en 2011 se generaron 360 kg/hab/año, lo que implica un incremento de 17.6% aproximadamente en 14 años (SEMARNAT, 2012). Es conveniente mencionar que para el 2011, la cantidad total de RSU generados a nivel nacional corresponde al Distrito Federal con el 12 % y Estado de México con el 16% (SEMARNAT, 2012).

La gestión de los RSU generados, referidos estrictamente a residuos domiciliarios, comprende la recolección, transporte, procesamiento, tratamiento, reciclaje o disposición del material de desecho.

Los métodos de disposición varían extensamente en función de las características de cada país. Por ejemplo en Australia, el método más común de disposición de residuos sólidos son los rellenos sanitarios, por tratarse de un país con un área grande y con una densidad de población baja. En contraste, en Japón es más común la incineración ya que es un país pequeño y con escaso terreno libre. En México, y en general en América Latina, el relleno sanitario sigue siendo todavía una de las técnicas más utilizadas para la disposición de RSU. Una de las desventajas de este método de disposición es la generación de lixiviados.

Los lixiviados se generan como resultado de la humedad de los residuos y el agua que se infiltra en los sitios controlados (rellenos sanitarios) o no (tiraderos a cielo abierto), ya sea de forma pluvial o por escorrentías, que disuelve los materiales de los desechos evacuados. Estas corrientes líquidas altamente cargadas de contaminantes representan un riesgo de contaminación potencial de los sitios de disposición final debido a la infiltración hacia el suelo, tierras de cultivo, cuerpos de agua subterráneos y superficiales, que puede llegar a los seres humanos. Por este motivo es importante minimizar su producción y buscar alternativas viables de tratamiento que garanticen una disminución de sus características altamente tóxicas o que aumenten su biodegradabilidad.

Los procesos biológicos son generalmente eficientes para el tratamiento de lixiviados “jóvenes” o biodegradables. En contraste, los lixiviados maduros o estabilizados, no biodegradables (relación $DBO_5/DQO < 0.1$) se tratan eficientemente por procesos fisicoquímicos o por combinación de fisicoquímicos y biológicos (Cassano, 2011).

Dentro de los procesos fisicoquímicos, el proceso de Fenton ha sido ampliamente estudiado en las últimas décadas como una de las mejores alternativas para la degradación de diversos contaminantes recalcitrantes orgánicos presentes en fase acuosa.

De acuerdo a lo presentado en esta introducción, se plantearon los siguientes objetivos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Evaluar el desempeño a nivel de laboratorio de los procesos de oxidación avanzada tipo Fenton con y sin luz solar para el tratamiento de lixiviados pretratados de relleno sanitario.

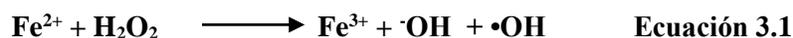
2.2 Objetivos específicos

- Determinar las condiciones óptimas del proceso de coagulación-floculación-sedimentación como pretratamiento de un lixiviado de relleno sanitario, empleando un polímero inorgánico catiónico para la remoción de DQO, turbiedad y color.
- Evaluar el sistema de lodos activados como pretratamiento de lixiviado de relleno sanitario para la remoción de DQO.
- Comparar la eficiencia de pretratamiento del lixiviado por los procesos de coagulación-floculación-sedimentación y lodos activados, con base en las eficiencias de remoción de color, turbiedad y DQO.
- Determinar la eficiencia de remoción de color y DQO en las pruebas de oxidación avanzada realizadas a los efluentes de lixiviados de rellenos sanitarios obtenidos en los dos pretratamientos evaluados, utilizando las condiciones óptimas reportadas en literatura para los procesos tipo Fenton homogéneo con y sin luz solar.
- Determinar y evaluar a nivel de laboratorio los valores óptimos de las principales variables de influencia del proceso tipo Fenton heterogéneo con luz solar, empleando una escoria metalúrgica como catalizador, para el tratamiento de lixiviados pretratados de relleno sanitario.
- Comparar la eficiencia de remoción de DQO, DBO₅, COD, color y toxicidad de los lixiviados pretratados de rellenos sanitarios por los procesos tipo Fenton con y sin luz solar evaluados.
- Establecer el mejor tren de tratamiento para lixiviado de rellenos sanitarios basado en los pretratamientos de coagulación-floculación y lodos activados acoplados a los procesos tipo Fenton evaluados para la remoción de DQO, DBO₅, COD, color y toxicidad.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Generalidades del reactivo de Fenton

Este proceso se desarrolló en 1894 cuando Henry J. Fenton menciona que el H_2O_2 puede ser descompuesto catalíticamente por sales de Fe^{2+} para oxidar ácido tartárico en ácido dehidroxi maleico (Pignatello *et al.*, 2006). La reacción se realizó sin necesidad de operar a altas temperaturas o presiones, lo cual implicó disminuciones importantes en los costos de los procesos de tratamiento utilizados hasta entonces. Más tarde demostró que otros hidroxiaácidos también se oxidan en presencia de estos reactivos. Del mismo modo, cuatro años después Ruff observó que el ácido glucónico con el reactivo de Fenton se degrada por vía descarboxilación oxidativa a arabinosa. Cuarenta años más tarde un posible mecanismo de esta reacción fue propuesto por Haber-Weiss (1934) quien reveló que el agente efectivo en este proceso es el radical hidroxilo un intermediario activo con un gran poder oxidante ($E^\circ = 2.73\text{V}$) (ecuación 3.1)



En 1946 Baxandale *et al.*, confirmaron la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ en el reactivo de Fenton mostrando que inicia y activa la polimerización de oleofinas a través de la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a los dobles enlaces.

En 1975, Walling publicó un artículo sobre los grupos de investigación dedicados a la oxidación de compuestos orgánicos por Fenton que promueven la vía del radical libre. Desde entonces se ha despertado un gran interés, ya que es muy útil para oxidar contaminantes refractarios que son recalcitrantes a otros medios de tratamiento, principalmente de tipo convencional biológico, además es empleado para tratar contaminantes a muy bajas concentraciones por ejemplo ppb.

Este POA puede alcanzar una significativa degradación de los contaminantes orgánicos, lográndose lo siguiente:

- a) Un cambio estructural de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento biológico posterior. Incremento de la biodegradabilidad (relación DBO_5/DQO).
- b) Una oxidación parcial que se refleja en una disminución de la toxicidad del efluente.
- c) Una oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de un posterior tratamiento. Degradación del agente orgánico contaminante.
- d) Remoción de olor y color del efluente.

El reactivo de Fenton o proceso Fenton se define como un proceso de oxidación avanzada (POA) o tecnología de oxidación avanzada (TOA) es decir, un proceso que involucra la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés "Reactive Oxygen Species") en el cual los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) son los principales oxidantes implicados, que descomponen o mineralizan compuestos orgánicos. Este método consiste en una mezcla de dos soluciones, una de H_2O_2 y la otra del metal de transición Fe^{2+} , donde el ión ferroso inicia y cataliza la descomposición del H_2O_2 ,

produciendo ROS. Generalmente son empleadas por su costo, disponibilidad y mayor eficiencia las sales de Fe (II), en particular el sulfato ferroso.

Numerosos iones metálicos y sus complejos, en sus estados de oxidación más bajo como Cu(II), Ti(II), Cr(II), Co(II), entre otros, tienen características catalíticas por lo tanto, las mezclas de estos compuestos metálicos en solución con el H₂O₂ se les ha llamado reactivos “tipo Fenton”.

El peróxido de hidrógeno también se descompone con Fe³⁺ para generar ROS, esta reacción es denominada tipo Fenton.

Las ROS generadas mediante el reactivo de Fenton son: el radical hidroxil (•OH), el radical perhidroxil (HO₂•), el radical superóxido (O₂^{-•}) y el radical peroxilo (R-OO•). En la tabla 3.1 se enlistan las especies ROS comparados con otros oxidantes.

Tabla 3.1 Potenciales de oxidación de diferentes especies químicas

Especie	Poder de oxidación (V)
Fluoruro	3.03
Radicales hidroxilo	2.8
Ozono	2.07
Oxígeno atómico	2.42
Peróxido de hidrógeno	2.07
Radical perhidroxilo	1.77
Permanganato	1.59
Radical superóxido	1
Cloruro	0.54

El poder de oxidación del radical hidroxilo es comparable con el de otras especies oxidantes y solo es superado por el del flúor. Es una molécula de alta reactividad, ya que contiene un electrón no apareado formado por la ruptura de enlaces covalentes, esto da origen a su inestabilidad y rápida reactividad generando reacciones en cadena. Dicha especie es capaz de existir de manera independiente, y tiene una vida media de 1×10^{-4} s.

3.1.1 Química de la Reacción de Fenton

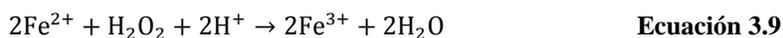
El proceso Fenton consiste en la adición de la sal de un metal de transición, comúnmente iones de hierro (ion ferroso Fe²⁺), en un medio ácido, a presión atmosférica y temperatura entre 20 y 40 °C, para promover la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en radicales •OH, el cual se forma de acuerdo con el siguiente sistema de reacciones complejas en soluciones acuosas.





Los radicales hidroxilo son generados rápidamente por la ec.3.1, en las reacciones antes mencionadas, los ciclos de hierro entre Fe^{2+} y Fe^{3+} tienen la función como catalizador.

La reacción neta de las ecuaciones 3.2-3.8 es la descomposición del peróxido en presencia de hierro. (Umar, *et al.*, 2010)



La ecuación 3.9 muestra que la reacción se efectúa bajo condiciones ácidas ya que la presencia de iones H^+ es necesaria para la descomposición del peróxido de hidrógeno.

Aunque el Fe^{3+} puede ser reducido a Fe^{2+} a través de la ec.3.3, la tasa de conversión es de varios órdenes de magnitud más baja que la conversión de Fe^{2+} a Fe^{3+} mostrada en la ecuación 3.2, y el Fe^{3+} formado puede precipitar como oxihidróxido de hierro, particularmente cuando el pH se incrementa. En consecuencia se generan lodos que contienen hierro durante el proceso de neutralización, los cuales requieren un tratamiento adecuado para su estabilización y posterior disposición, debido a que son clasificados como residuos peligrosos por la NOM-052-SEMARNAT-2005.

Los radicales $\bullet OH$ producidos inician una oxidación de compuestos orgánicos (RH) y producen radicales orgánicos altamente reactivos ($R\bullet$) los cuales pueden seguir oxidándose adicionalmente (Umar, *et al.*, 2010).



Los radicales libres orgánicos son formados como intermediarios transitorios, los cuales se pueden oxidar adicionalmente a productos más estables por el hierro, oxígeno, peróxido de hidrógeno, radicales hidroxilo (Hermosilla, *et al.*, 2009).



Los intermediarios orgánicos producidos pueden continuar reaccionando hasta la descomposición o a la mineralización, obteniendo CO_2 y agua.

3.1.2 Procesos tipo Fenton

La reacción de Fenton puede clasificarse respecto a la forma o fase en la que se adiciona el catalizador (hierro), que puede ser en fase homogénea y en fase heterogénea. En la primera se adiciona el hierro en solución y en la segunda el catalizador se adiciona en forma másica o se soporta en algún material en estado sólido.

En términos generales las reacciones de Fenton y tipo Fenton pueden llevarse a cabo en fase homogénea utilizando soluciones de Fe (II y III respectivamente), complejos de hierro u otros metales de transición. Por otra parte la reacción efectuada en fase heterogénea emplea catalizadores con contenido de hierro soportado en membranas nafion, zeolitas, resinas y muchos otros materiales. El pH es el parámetro que indica la fase en la cual se está efectuando la reacción. La oxidación se atribuye solamente a catálisis heterogénea en un intervalo de pH de 4.4 – 7 y a pH < 4 la oxidación se atribuye a la catálisis homogénea (Feng, *et al.*, 2003).

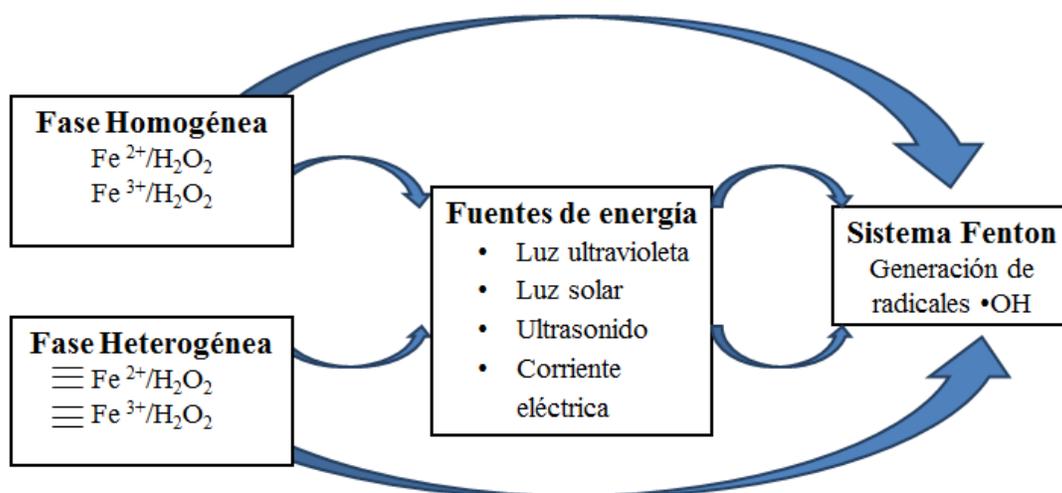


Ilustración 3.1 Tipos de procesos de Fenton (Soon, 2011)

Se han empleado como catalizadores heterogéneos tipo Fenton naturales algunos minerales que contienen hierro con el propósito de degradar compuestos orgánicos en el ambiente. Aunque la oxidación generalmente es muy lenta comparándola con la reacción en solución acuosa a una misma concentración de reactivos, puede algunas ocasiones ser más eficiente.

En la tabla 3.2 se muestra una comparación del proceso Fenton en fase homogénea y en fase heterogénea.

Adicionalmente al proceso Fenton se le han realizado una serie de modificaciones con la finalidad de favorecer la oxidación, dentro de estas variantes destacan las siguientes: foto-Fenton o Fenton asistido con luz (de tipo solar o ultravioleta (UV)) y electro-Fenton, donde se generan electroquímicamente uno o ambos reactivos para que se efectúe la reacción.

- Proceso de Foto-Fenton, emplea luz solar o ultravioleta (UV), como catalizador para la generación de iones hidroxilo y reduce la producción de lodos ricos en hierro.
- El proceso de electro-Fenton en el cual, el oxidante, el catalizador o ambos pueden ser generados electroquímicamente *in situ*. Se trata de una oxidación electroquímica indirecta que emplea los radicales $\bullet\text{OH}$ generados por la reacción de Fenton para oxidar compuestos orgánicos.

Debido a que en la actualidad se busca que los procesos sean eficientes y viables económica y ambientalmente, el proceso de Foto-Fenton se considera una opción técnica y económicamente viable ya que debido a que se puede emplear la luz solar como fuente de energía, por lo que se reducen los costos sin afectar los resultados. Es por eso que en este estudio sólo se abordará el tema de foto-Fenton.

Tabla 3.2 Cuadro comparativo del proceso de Fenton homogéneo y heterogéneo. (Soon, 2011)

Fenómeno	Fenton Homogéneo	Fenton Heterogéneo
Fase	La misma fase que tienen los reactivos	Participan las fases sólido -líquido
Mecanismo	La reacción química está implicada únicamente en el proceso de degradación	Además de la reacción de degradación se involucra los procesos duales de adsorción y desorción
Actividad Catalítica	Rápida	La velocidad es aumentada cuando se le aplica energía (fuente de irradiación) y el tamaño nanométrico del catalizador puede acelerar la velocidad de la reacción
Sitios activos	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , iones complejos de hierro	Se encuentra dispersado sobre la superficie en forma de óxidos de hierro, iones complejos de hierro e iones de hierro.
pH	Intervalo de pH ácido muy estrecho y la necesidad de ajuste de pH antes y después de la reacción	Amplio intervalo de pH
Tratamiento de lodos	Gran cantidad del efluente tratado se precipita en forma de lodos de hidróxido de hierro cuando la solución de reacción se neutraliza.	Se forma una cantidad de hidróxido férrico mínima debido a la lixiviación de los componentes activos en la solución.
Pérdida del catalizador	La pérdida es alta después de efectuada la reacción, se requiere un tratamiento para la recuperación del catalizador.	La pérdida es limitada porque la fase activa está anclada en la superficie de materiales porosos.
Recuperación del catalizador	Se puede efectuar pero es un proceso ineficaz que consume costos y tiempo.	Facilidad de recuperación y reciclaje está garantizada
Desactivación	Reacción irreversible con los productos. Los contaminantes recalcitrantes pueden alentar la reacción	La lixiviación de los sitios activos del soporte se produjo a bajo pH y la actividad catalítica se pierde posteriormente. La degradación es más lenta debido al envenenamiento del catalizador.

3.1.2.1 Proceso Fenton homogéneo

La reacción de Fenton consiste en la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) por la descomposición del peróxido de hidrógeno, catalizada por un metal de transición (Fe).

Algunas generalidades que son importantes de considerar en el proceso de Fenton son:

- El reactivo de Fenton combina varios procesos para la remoción de compuestos orgánicos: oxidación, coagulación, floculación y sedimentación.
- Es muy importante considerar que el valor de pH debe de ser bajo ya que favorece la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ para la degradación de la materia orgánica aproximadamente a $\text{pH}=3$. (Kochany, 2009)
- El proceso generalmente se realiza a temperatura ambiente.
- Las condiciones de agitación son de 80-400 rpm por 30s a 60 min y después se incrementa el pH hasta llegar a la neutralización, y se suspende la agitación para permitir la separación de los lodos formados por coagulación-floculación.

Por otro lado, la reacción ha demostrado tener una mayor velocidad de reacción y eficiencia en la catálisis, sin embargo, presenta como desventaja principal la generación de lodos, estos se producen al incrementar el pH, ya que el hierro precipita. Por esta razón en las plantas de tratamiento donde se emplea este proceso, se generan cantidades importantes de lodos compuestos entre otros de hidróxido de hierro, lo cual requiere un proceso de separación y un sistema de estabilización y disposición final de lodos que se traduce en un aumento de los costos de tratamiento (Umar, *et al.*, 2010).

La calidad del agua tratada por este proceso puede ser mejorada significativamente en términos de contenido orgánico, color y olor (Deng, 2006).

La tabla 3.3 muestra información acerca de la eficiencia de remoción de DQO para diferentes lixiviados de RS al ser tratados por el proceso de Fenton.

Tabla 3.3 Estudios del proceso de Fenton enfocados al tratamiento de lixiviados.

Tipo de Lixiviado	DQO inicial (mg/L)	Remoción de DQO (%)	Dosis H ₂ O ₂	Dosis Fe ²⁺	Relación Molar H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	pH	Relación DBO ₅ /DQO inicial	Relación DBO ₅ /DQO final	Referencias
Crudo	1396, 2455	70-85	---	---	10.1	3	---	---	Cotman, 2010
Crudo	743	60.9	240 mM	4 mmol/L	3	3	---	---	Cortez, 2010
Crudo	3000-4500	60.8	20 ml/L	20 g/L	---	3	0.18	0.38	Guo, 2010
Crudo	---	75.1	---	---	10.1		0.44	0.68	Goi, 2010
Crudo	837, 1321, 6119	<70 ≥ 80	0-075 M	0.05M	1.5	2.5	---	---	Hermosilla, 2009
Crudo	5700 ± 300	66	650 (mg/L)	56 (mg/L)	19.1	3.5	0.63	0.88	Kochany, 2009
Pretratado biológicamente	220	56	5.4 mmol/L	4.5 mmol/L	1.2	5	---	---	Wang, 2009
Pretratado biológicamente	3300-4400	57	5000 (mg/L)	2000 (mg/L)	---	---	---	---	Primo, 2008
Pretratado por coagulación	1100-1300	61	40 mM	40 mM	3	3	---	---	Deng, 2007
Pretratado biológicamente	---	85	5 (g/L)	1.5 (g/L)	---	---	---	---	Di Laconi, 2006
Crudo	1000	70	0.075 M	0.05 M	1.5	2.5			Zhang, 2005
Crudo	10540	60	10000 (mg/L)	830 (mg/L)	19.8	3	0.2	0.5	Lopez, 2004
Pretratado por coagulación	22400	79	2500	2500	1.6	---	---	---	Pala, 2004
Pretratado por coagulación	1200-1500	67.3	1250	1000	1.25	2.5-3	---	---	Yoo, 2001
Maduro	1800	52	1500 mg/L	2000 mg/L	---	3.5	---	0.5	Kim, 2001

3.1.2.2 Proceso Fenton homogéneo con luz solar (foto-Fenton)

El proceso Foto-Fenton se basa en la aplicación de radiación UV/visible al proceso de Fenton clásico bajo condiciones ácidas (pH = 3 es el valor óptimo para la reacción). Se lleva a cabo la reacción de foto-óxido-reducción de iones Fe^{3+} a Fe^{2+} por la acción de la combinación de H_2O_2 y luz, descrita en la ecuación 15 (Ilustración 2). La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos en los procesos de Fenton resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz UV/Visible (longitudes de onda mayores de 300 nm).

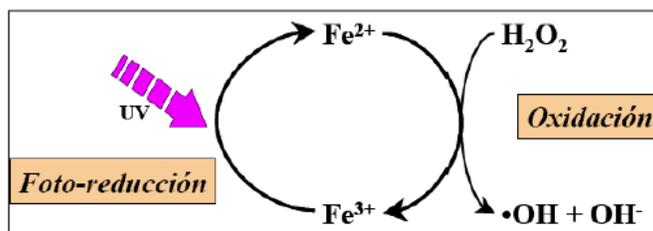
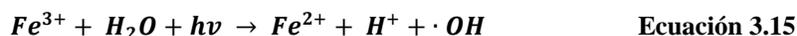


Ilustración 3.2 Diagrama del ciclo catalítico de la reacción foto-Fenton (Cáceres, 2002)

En la ecuación anterior se describe el mecanismo de la llamada “reacción foto-Fenton”, donde el hierro permanece en un ciclo entre los estados de oxidación 2+ y 3+. La producción de $\cdot OH$ queda determinada por la disponibilidad de luz de longitud de onda conveniente y la concentración de H_2O_2 .

Dentro del proceso foto-Fenton el radical hidroxilo puede ser atrapado en la reacción con otra especie de Fe^{2+} produciendo más Fe^{3+} (ecuación 3.16)



Otro proceso que puede ocurrir durante el proceso foto-Fenton es la fotólisis directa (especialmente si se usa luz ultravioleta con una longitud de onda por debajo de 300nm) y la hidrólisis de los compuestos orgánicos (especialmente a valores de pH muy altos o muy bajos).

La reacción de Fenton aumenta su eficiencia por efecto de la luz debido a varios factores:

- La fotólisis de hidroxicomplejos de Fe^{3+} es una fuente adicional de $\cdot OH$ (ecuación 3.17)
- $$Fe^{3+}(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + \cdot OH \quad \text{Ecuación 3.17}$$
- El Fe^{2+} fotogenerado de esta manera produce $\cdot OH$ adicionales a través de la ecuación (1) (inciso anterior) y continúa el ciclo.
 - Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.
 - Las concentraciones de Fe^{2+} a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
 - Si se usan radiaciones menores que 360nm, se puede aprovechar la producción de $\cdot OH$ por fotólisis de H_2O_2 (ecuación 3.18)



La degradación fotoinducida se considera una opción viable, si se utiliza la luz solar como fuente primaria de energía, además le otorga un importante y significativo valor ambiental y económico, lo que la clasifica como una tecnología sostenible.

El proceso foto-Fenton representa menos costos de operación en comparación a muchos de los otros procesos de oxidación. Por ejemplo la ozonación requiere costosos generadores para la producción *in situ*, mientras que el dióxido de titanio (TiO₂) usado para la fotocatalisis es caro y difícil de separar de la solución al final del tratamiento. El proceso foto-Fenton requiere productos químicos relativamente baratos y fáciles de transportar (sales de hierro y peróxido de hidrógeno) además de una fuente de luz, la cual frecuentemente puede ser el sol. De aquí la conveniencia de aplicar el proceso foto-Fenton en el sitio de generación del residuo. Por esta razón como todo proceso presenta ventajas y desventajas.

Tabla 3.4 Ventajas y desventajas del proceso foto-Fenton

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Se incrementa la velocidad de degradación de forma significativa con respecto al proceso de Fenton convencional. • Se puede emplear en efluentes que contengan mezclas complejas de contaminantes. • Es más barato de operar en comparación con otros POA's con respecto a los reactivos empleados. • Este proceso puede tener una reducción en costos de acuerdo al consumo energético, si se emplea la irradiación solar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Se emplean pH bajos aproximadamente de 3, ya que resulta ineficiente este proceso a los valores de pH entre 5 y 9 que es el intervalo que manejan los efluentes comúnmente. • Se adicionan dosis altas o frecuentes de peróxido de hidrógeno durante el proceso. • Generación de lodos con alto contenido de compuestos de hierro.

Existen diversas investigaciones en las que han probado la eficiencia del proceso de foto-Fenton en el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios. A continuación se indican algunos de estos en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Estudios en los que evalúan al proceso de foto-Fenton para tratamiento de lixiviados.

Tipo de Lixiviado	Radiación (kW/m ²)	Fe ²⁺ (mg/L)	pH	Tiempo de reacción (min)	Remoción de DQO (%)	Referencia
Pretratado por coagulación-floculación		5.5	3	300	63	Vedrenne, 2012
Crudo	---	35	2.6-2.9	---	72	Viliar, 2011
Pretratado biológicamente	---	2000	3-3.5	60	86	Primo, 2008
Crudo					78	Renou, 2008
Crudo			3	---	73	Sandoval, 2007
Crudo	---	10	2.8	60	57.5	De Morais, 2005
Pretratado biológicamente	---	---	3.0 - 4.0	30	>70	Lau, 2002
Maduro o estabilizado en la biodegradación de compuestos	---	56	3	---	70	Kim, 2001
Pretratado biológicamente	80	70	2.6 - 3	40 - 70	70 - 79	Kim, 1998
Pretratado biológicamente	80	56	3	120	70	Kim, 1997

Aunque el proceso de foto-Fenton ha sido muy estudiado en los últimos años, este proceso en fase homogénea requiere pasos complementarios, como es el caso de la precipitación para recuperar el catalizador de hierro, prevenir la contaminación y permitir el reúso del catalizador. Los costos de este proceso dependen en gran medida del suministro de productos químicos, energía y mano de obra. A causa de estas desventajas, varios intentos se han realizado para desarrollar catalizadores másicos sólidos o soportados en sólidos para las especies de hierro activas. Por esta razón se desarrolló el proceso de Fenton en fase heterogénea.

3.1.2.2.1 Parámetros de influencia de los procesos Fenton y foto-Fenton en fase homogénea

Los principales factores que influyen para que el proceso sea más eficiente en el tratamiento de aguas al aplicar el proceso de Fenton son: pH, concentración de hierro, concentración de H_2O_2 , temperatura, tiempo de reacción y efecto de la luz (fotoFenton), los cuales deben ser controlados para obtener condiciones óptimas del proceso. A continuación se describe con mayor detalle cada uno de ellos (Umar, *et al.*, 2010).

Temperatura

La temperatura tiene un efecto positivo en la eliminación de compuestos orgánicos en tratamiento Fenton para lixiviados de relleno sanitario. Rivas *et al.* (2003) y Zhang *et al.*, 2005 investigaron a $10-30^\circ C$ y $13-37^\circ C$ respectivamente la influencia de este parámetro sobre la eficiencia del proceso y encontraron que la remoción de DQO final aumentó, al aumentar la temperatura (Zhang *et al.*, 2005). La velocidad del proceso de Fenton se incrementa con la temperatura, siendo el efecto más pronunciado a temperaturas menores de $20^\circ C$. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta arriba de 40 ó $50^\circ C$ la eficiencia decrece. Lo anterior se debe a que se acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua. Cuando la dosis de H_2O_2 excede de $10-20$ g/L se debe moderar la temperatura no sólo por razones económicas, sino también por razones de seguridad (Kang, 2000; Malpica, 2002).

pH

En el proceso de Fenton el pH se encuentra en un intervalo ácido para favorecer la oxidación. Los valores de pH óptimos para los procesos tipo Fenton homogéneo se encuentran en el intervalo de 2.0 y 4.5. A valores muy bajos de pH, el $[Fe(H_2O)]^{2+}$ formado reacciona relativamente lento con H_2O_2 , produciendo menos radicales $\cdot OH$ (Gallard *et al.*, 1998). Un valor muy bajo de pH puede inhibir la reacción entre el Fe^{3+} y H_2O_2 (Pignatello *et al.*, 1992). El potencial de oxidación del radical $\cdot OH$ disminuye al aumentar el pH de $E_0=2.8V$ a pH 0 y $E_{14}=1.95V$ a pH 14 (Kim y Vogelpohl *et al.*, 1998).

Zhao (2010) en su estudio encontró que en condiciones alcalinas se promueve la disociación del peróxido formando $\cdot OH_2$ que posteriormente reacciona con H_2O_2 , actuando como consumidor de radicales $\cdot OH$.

Por otra parte, la actividad fotocatalítica del H_2O_2 , para el sistema Fenton asistido con luz, se ve afectada por la concentración de HO_2 debido a que absorben luz UV (Kasiri, 2008) impidiendo el paso de ésta y provocando la disminución de radicales $\cdot OH$.

Concentración del ión ferroso

Normalmente la velocidad de degradación incrementa con el aumento de la concentración del ión ferroso, por otra parte, un gran incremento en la concentración del ión ferroso provoca un aumento en la cantidad de hierro no útil para la reacción de Fenton, lo que contribuye a un aumento del contenido de sólidos totales disueltos y de conductividad en el efluente (Umar, *et al.*, 2010). Por tanto, se requieren estudios a escala laboratorio para establecer la concentración o dosis óptima de iones ferrosos en condiciones similares.

Concentración de H₂O₂

La concentración de H₂O₂ juega un papel importante en la eficiencia del proceso de degradación. En general, se ha observado que el porcentaje de degradación de los contaminantes incrementa con un aumento de la dosificación del H₂O₂. Sin embargo, se debe tener cuidado al seleccionar la dosis. El H₂O₂ residual contribuye a la DQO y por lo tanto no se recomienda utilizar cantidades en exceso. Además, su presencia es perjudicial para muchos microorganismos y afecta la eficiencia global perceptible, en sistemas donde la oxidación con Fenton se utiliza como tratamiento previo a la oxidación biológica. Otro efecto negativo del H₂O₂, es que actúa como inhibidor de los radicales hidroxilos generados, cuando se encuentra en exceso. De acuerdo con lo mencionado, la dosis de H₂O₂ debería ser ajustada de tal modo que sea utilizada completamente. (Solís, 2009)

Tiempo de reacción

El tiempo necesario para completar una reacción de Fenton dependerá de las variables ya discutidas anteriormente, sobre todo la dosis de catalizador y las características del agua residual. Los tiempos de reacción son típicos alrededor de 30-60 minutos. Para los residuos más complejos o más concentrados, la reacción puede durar varias horas. La reacción en pasos es más efectiva que añadiendo desde el inicio todo el hierro y el peróxido de hidrógeno. (Solís, 2009)

Efecto de la luz UV y la luz visible

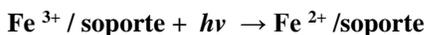
El empleo de irradiación UV, en soluciones de Fe²⁺/H₂O₂ o Fe³⁺/H₂O₂, acelera la reacción de Fenton. Como consecuencia de esto, incrementa significativamente la velocidad de degradación de algunas sustancias orgánicas. Otro estudio que observó este fenómeno fue el realizado por Chen, et al. 2001. Estos autores concluyen que la reacción de Fenton y foto-Fenton en la degradación de colorantes con la presencia de irradiación de luz visible acelera fuertemente la reacción de Fenton. El efecto de la luz UV se atribuye a la formación directa del radical •OH y a la regeneración de Fe²⁺ de la fotólisis del complejo [Fe(OH)]²⁺ en solución. Diversos estudios han demostrado que la fuente de irradiación presenta una gran influencia en el proceso de mineralización de compuestos orgánicos, como el caso del fenol y el nitrobenzeno.

Algunos resultados interesantes se han obtenido cuando se usa la radiación solar. Por ejemplo, 90% de mineralización fue alcanzado para el fenol en 2 horas utilizando un colector parabólico.

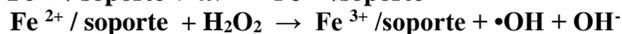
3.1.2.3 Proceso Fenton heterogéneo con luz solar

Recientemente, se ha incrementado la atención en los procesos de tipo foto-Fenton en fase heterogénea empleando soportes que contengan las especies de Fe (II) o Fe (III) que permitan su aplicación para la degradación de compuestos orgánicos.

Las reacciones que se efectúan en estos sistemas son muy similares a las que ya se han indicado anteriormente, solo con la variante de que el Fe se encuentra en un material soportado. En la siguiente serie de reacciones muestro un mecanismo sencillo



Ecuación 3.19



Ecuación 3.20



Ecuación 3.21



Ecuación 3.22

Las reacciones se pueden iniciar por la foto reducción de Fe^{3+} sobre la superficie del material que sirve de soporte a Fe^{2+} en presencia de la irradiación de luz. El Fe^{2+} que se ha formado sobre la superficie del material de soporte acelera la descomposición del H_2O_2 en solución, generando radicales altamente oxidantes (radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$), mientras que es oxidado por H_2O_2 a Fe^{3+} (reacción Fenton). Los especies de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) generadas atacan a las moléculas de los contaminantes orgánicos adsorbidas sobre la superficie del material empleado como soporte, generando un aumento de los productos intermediarios. Finalmente, los intermediarios son convertidos a moléculas más sencillas o en algunos casos se mineralizan a CO_2 y H_2O sobre la superficie del material empleado como soporte (Herney, *et al.*, 2010).

La importancia de la adsorción de los compuestos orgánicos aún no es clara, aunque algunos autores afirman que la fuerte adsorción de los compuestos orgánicos parece ser una condición necesaria para que ocurra la reacción (Herney, *et al.*, 2010).

Por otra parte, las reacciones de este tipo se pueden efectuar sobre un amplio rango de valores de pH (4 a 7), ya que las especies de hierro están inmovilizadas dentro de la estructura, en los poros o en los espacios entre las capas del catalizador, favoreciendo la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ al combinarse con el H_2O_2 , previniéndose la precipitación de los hidróxidos de hierro, además de mostrar lixiviación limitada de iones de hierro, los catalizadores se pueden recuperar fácilmente después de la reacción y continuar activos durante operaciones sucesivas (Garrido, 2010).

Otra ventaja que presenta la reacción de Fenton en fase heterogénea, con respecto a la fase homogénea, es que la concentración de Fe en solución no sobrepasa el valor de 2mg/L. Por lo general, en la reacción de Fenton que emplea catalizadores soportados se puede llevar a cabo la catálisis homogénea y heterogénea (Huanosta, 2009).

Por otra parte, se han reportado diversos tipos de soportes utilizados en los procesos de Fenton en fase heterogénea, los cuales pueden ser divididos en orgánicos como el carbón activado y los inorgánicos como sílice, zeolitas, alúmina, vidrio, arcillas naturales, óxidos minerales, por mencionar algunos (Huanosta, 2009).

Existen diferentes tipos de materiales sólidos con contenidos de Fe empleados como catalizadores heterogéneos para la degradación oxidativa de compuestos orgánicos a través de reacciones tipo Fenton. En la tabla 3.6 se muestra una clasificación.

Tabla 3.6 Clasificación de algunos materiales que se pueden emplear en el proceso de foto-Fenton heterogénea. (Solís, 2014)

Tamaño de partícula	Sintéticos		Naturales	Residuos /subproductos
	Soportado	No soportado		
micro	Fe ³⁺ /ZSM5	Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ /CA	Fe ₂ O ₂ /cenizas volantes
	Fe ²⁺ /γ-Al ₂ O ₃	Fe _{3-x} Ti _x O ₄	FeOOC/CA	Barro rojo
	α-Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	ZnFe _{2-x} Al _x O ₄	Montmorillonita	Cenizas volantes
	Fe ³⁺ /beidelita	Fe ⁰ / Fe ₂ O ₃	Cenizas volcánicas	Escorias metalúrgicas
	β-FeOOH/amberlita-200		Goetita	
	FeOOH/piedra pómez		Magnetita	
	Fe ₂ O ₃ / cenizas de cáscara de arroz		Ferrihidrita	
	Fe ³⁺ /fibras de colágeno			
nano	Fe ₂ O ₃ ·Fe ₂ Si ₄ O ₁₀ /laponita RD	Fe ⁰ / Fe ₂ O ₃	NR	NR
	γ-Fe ₂ O ₃ /NaY	MO· Fe ₂ O ₃		
	Fe(III)/C			
	Fe ₂ O ₃ /bentonita			

NR = No reportado

Los catalizadores sólidos deben de cumplir con una serie de requisitos como son: alta actividad en términos de eliminación de contaminantes, un margen de lixiviación de los cationes activos, estabilidad en un amplio rango de pH y temperatura, alta conversión de H₂O₂ con una mínima descomposición. Para aplicaciones prácticas, estos materiales deben estar disponibles a un costo razonable (Garrido, 2010).

A continuación se muestra la tabla 3.7 con algunos ejemplos de catalizadores soportados para la reacción de Fenton en fase heterogénea.

Tabla 3.7 Catalizadores sintetizados para la reacción de Fenton.

Soporte	Fe / soporte	Fe %	Contaminante	pH	Referencia
Zeolita	Fe ₂ O ₃	0.25	Fenol [10 ⁻⁴ M]	6	Noorjahan, 2005
Zeolita	Fe-Zeolita	2.2	2,4 Xylidina	3	Ríos, 2004
C-Nafion	Fe-Nafion	1.78	2,4 diclorofenol [72 mg/L]	5	Sabhi, 2001
C-Fabric	Fe/C-Fabric	0.1	Anaranjado II	6	Yuranova, 2004
Al- montmorillonita	AlFe-montmorillonita	---	Fenol [5mg/L]	3.5 - 4	Kiss, 2004
Laponita	Fe-Laponita	---	Isoproturon [25ppm] y monuron [40 ppm]	3	Bobu, 2007
Bentonita	Fe-Bentonita	---	Anaranjado II	3	Feng, 2006
Laponita	Fe-Laponita	---	Ciprofloxacino [0.15 mM]	3	Bobu, 2008

En la tabla 3.8 se muestran algunos estudios en los que se han evaluado diversos catalizadores para los procesos de Fenton. En este caso no se muestran trabajos con lixiviados, pero los tipos de contaminantes evaluados son considerados como recalcitrantes, tóxicos y persistentes.

Tabla 3.8 Estudios reportados para contaminantes tratados por procesos de foto-Fenton heterogéneo

Contaminante	Catalizador/soporte	Remoción de color (%) y tiempo	Degradación del compuesto (%) y tiempo	Condiciones	Referencias
Anaranjado II	Fe-Bentonita	100 (30 min)	100 (120 min)	pH= 3; 1.0 g/L cat; 0.2 mM contaminante; 9.6 mM H ₂ O ₂ ; 8 W UVC; 25°C	Feng, 2003
Rodamina B	Fe- Laponita	---	41 (450 min)	pH= 7; 5mg/L cat; 2mM H ₂ O ₂ ; 2x10 ⁻⁵ M cont; irradiación de la luz visible ($\lambda > 420\text{nm}$)	Cheng, 2006
Anaranjado Brillane X-GN	Fe-montmorillonita	98.6 (140 min)	52.9 (140 min)	pH= 3; 0.6 g/L cat, 100 mg/L cont; 4.9 mmol/L H ₂ O ₂	Chen, 2009
Amarillo 84	Fe-Zeolita (11.5 % Fe)	96.9 (60 min)	34.52 (60 min)	pH=5; 1.0 g/L cat; 100 mg/L cont; 200 mmol/L H ₂ O ₂ ; 50°C	Neamtu, 2004
Azul ácido 74	Fe-ZSM5	99 (10 min)	57.1 (120 min)	pH=5; 0.5 g/L cat; 8.56X10 ⁻³ mol/L cont; 21.4 mmol/L H ₂ O ₂ ; 15W UVC	Kasiri, 2008
Violeta ácido 7	Fe-Al ₂ O ₃	70 (60 min)	45 (60 min)	pH=3; 1.0 g/L cat; 50 mg/L cont; 10 mmol/L H ₂ O ₂ ; 6X8 W UVA	Selvam, 2009
Anaranjado II	Fe-Carbón activado	100 (4 h)	90 (4h)	pH =4, 0.2 g/L cat; 100 mg/L cont; 6 mmol/L H ₂ O ₂	Ramírez, 2007
Fenol	Escorias de cobre	---	95.75 (224 min)	pH= 4; 27.85 mg/L cat; 224 mg/L H ₂ O ₂	Gutiérrez. 2009

La principal desventaja de los catalizadores empleados para la reacción de Fenton en fase heterogénea es que suelen ser costosos, y no son viables para ser comercializados y empleados de manera rutinaria en las plantas de tratamiento. Por esa razón se han buscado alternativas que sean favorables ambiental y económicamente como es el caso de las escorias derivadas de la industria metalúrgica.

3.1.2.3.1 Parámetros de influencia en el proceso foto Fenton heterogéneo

La eficiencia del proceso tipo Fenton heterogéneo está influenciada por diversos parámetros como: concentración de H_2O_2 , área superficial y tipo de catalizador, pH, las características de contaminante (concentración, color y sus propiedades químicas).

Concentración H_2O_2

La concentración de H_2O_2 está directamente relacionada con la cantidad de radicales hidróxilo producidos en la reacción, por lo que este parámetro influye en la eficiencia de degradación. Wu *et al.*, 2006 encontró que cuando la concentración de H_2O_2 se incrementaba de 2.5 a 10 g/L, se generaban más radicales hidroxilo, favoreciendo la degradación. Sin embargo, cuando la dosis se incrementa de 10 a 15 g/L disminuye la degradación. Esto es provocado por la interacción del H_2O_2 con los radicales hidroxilos generando la producción de radicales hidroperóxido que son menos reactivos y por lo tanto no contribuyen a la oxidación.

Tipo de catalizador

Los compuestos de hierro (III), como los óxidos minerales, son menos activos catalíticamente que el hierro (II). Matta *et al.*, (2007) encontró que algunos óxidos de hierro (hematita, goetita, lepidocrocita y ferrihidrita) son menos efectivos que los minerales con contenido de hierro (II), como son la magnetita y la pirita.

Área superficial del catalizador

Este es también un factor importante que influye en la degradación de los contaminantes. Hanna, *et al.*, 2008, observó la eficiencia de cuatro mezclas de cuarzo con óxidos de hierro en la degradación del metil rojo (MR) con un pH de 5, disminuyendo en el orden siguiente: cuarzo-goetita (Q_4)>cuarzo-óxido de hierro amorfo (Q_1)>cuarzo-maghemita(Q_2)>cuarzo-magnetita(Q_3). A estas les corresponden los valores siguientes de área superficial en el siguiente orden de disminución: $Q_4(148m^2/g)>Q_1(121m^2/g)>Q_2(11.5m^2/g)>Q_3(8.6m^2/g)$.

pH

A valores de pH ácido, el proceso de degradación de contaminantes se debe principalmente al hierro que se lixivia en la solución promoviendo la reacción tipo Fenton homogéneo. El incremento de la velocidad de oxidación a pH bajos es atribuido a que se favorece la solubilidad de las especies de hierro (III), este también puede ser solubilizado al formar complejos con ácidos orgánicos intermediarios producidos durante la oxidación de los contaminantes.

En valores de pH cercanos a la neutralidad y mayores a ésta, la solubilidad del hierro disminuye y favorece la degradación de los compuestos orgánicos sobre la superficie del catalizador, mediante la reacción de Fenton heterogéneo, el cual controla la eficiencia del proceso. Bajo estas condiciones, las interacciones electrostáticas entre la superficie del catalizador y el contaminante orgánico son muy importantes.

3.2 Escorias Metalúrgicas

La mayoría de las escorias de la industria del hierro y acero están compuestas de silicatos, aluminatos, fosfatos, plumbatos, antimoniatos, boratos, fluoruros y otros constituyentes en mayor o menor proporción. En la tabla 3.9 se presentan los porcentajes de los constituyentes químicos de diferentes escorias de la industria del hierro y el acero, analizadas mediante la técnica de fluorescencia de Rayos X, por ello se encuentran reportados como óxidos. Se encuentra dividida de acuerdo al tipo de hornos de fundición del que proviene la escoria en el proceso de refinado de hierro y acero.

Tabla 3.9 Composición química de escorias de hierro y acero en términos de óxidos metálicos cuantificados por la técnica de fluorescencia con Rayos X (Huanosta, 2009)

Compuesto	Horno Arco Eléctrico	Alto horno	Horno básico al oxígeno	*Horno de arco eléctrico
	% peso			
CaO	13-38	32-48	44-50	28.5
SiO₂	8 -30	32-42	10 -15	14.8
Al₂O₃	3 -27	7-16	< 2	5.5
MgO	4 -15	5 -15	1 - 9	7.9
FeO	10 -18	1- 1.5	1 -20	40.4
MnO	0.1 - < 6.5	< 1	< 4	2.5
P₂O₅	< 1	0.2 - 1	1.0 -3	---
Cr₂O₃	< 1		< 1	---
S	0.02 - 2	1.0 - 2	0.5 - 1	0.04
Fe Total	16 - 50			

*Las tres primeras columnas contienen datos extraídos de CANACERO (2006). *Datos proporcionados por la empresa que proporcionó la escoria MIT.*

Uno de los componentes fundamentales de las escorias metalúrgicas es la sílice (SiO₂). El SiO₂ es un buen escorificante junto con el óxido de calcio (CaO). En una muestra de escoria se encuentra un conjunto de estructuras a manera de conglomerado, donde no es posible distinguir unas de otras. Las estructuras presentes son: filo silicatos (minerales arcillosos de estructura laminar), inosilicatos (estructura fibrilar o en cadena), silicatos de cadena simple (esteatita) y silicatos de cadena larga (asbestos).

Las escorias pueden clasificarse también mediante los denominados índices de acidez y basicidad que pueden presentar estos materiales. En las soluciones acuosas los ácidos son aceptores y las bases son donadores del ión hidronio de acuerdo al concepto de Brönsted-Lowry. En las escorias, el carácter ácido y básico se refiere solamente a los óxidos metálicos y no metálicos donde la base es un donador de electrones y el ácido es un receptor de electrones, de acuerdo al concepto de Lewis. En la tabla 3.10 se muestran algunos ejemplos de compuestos contenidos en las escorias y su carácter ácido o básico.

Tabla 3.10 Compuestos con carácter ácido-base (Ballester, 2003)

Compuestos con carácter		
Ácido	Anfótero	Básico
N ₂ O ₅	ZnO	CdO
SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
CO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
SiO ₂	CuO	Na ₂ O
TiO ₂	FeO	K ₂ O

El carácter ácido-base de un óxido aislado se puede cuantificar mediante la energía de enlace metal-oxígeno. El carácter ácido está íntimamente relacionado con su capacidad relativa para producir O²⁻ cuando están disueltas en la escoria. La base fuerte CaO se puede disociar completamente en los cationes metálicos y los iones oxígeno. (Ballester *et al.*, 2003)

La escoria puede ser básica oxidante que consiste de cal y escamas de laminadora (óxido de hierro) para estimular la oxidación del silicio y el magnesio que son las especies que se oxidan primero; posteriormente, ésta tiene la capacidad de adsorber el silicio, manganeso y fósforo presente en el arrabio o material fundido, en hornos de arco eléctrico. O puede ser básica reductora, que consiste de cal y antracita, o Na₂CO₃ que se utiliza en el método inglés para la producción de arrabio. Este tipo de escoria tiene el objetivo de remover el azufre del arrabio y generalmente se aplica en hornos de arco eléctrico después de la escoria básica oxidante.

Las escorias de hierro y acero demuestran ser efectivas para adsorber sustancias. Por ello han sido empleadas para el tratamiento de agua residual, como adsorbentes de bajo costo siendo una alternativa al carbón activado granular. Sin embargo, la capacidad de adsorción depende del pH y de la hidratación de los componentes de la escoria, que en solución acuosa, aumentan el pH a alcalino (Huanosta, 2009).

El uso de las escorias de hierro y acero como producto para otros procesos está estrechamente ligado con sus características físicas y químicas. Recientemente algunas de estas características se han estudiado con mayor profundidad, como lo es su capacidad como catalizador para descomponer peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo, para oxidar sustancias orgánicas. En la tabla 3.11 se muestran estudios realizados para la oxidación de contaminantes en presencia de peróxido de hidrógeno y escorias.

Tabla 3.11 Estudios que ejemplifican la capacidad de oxidación de las escorias bajo diversas condiciones. (Huanosta, 2009)

Cantidad y tipo de escoria	Contaminante removido	[H ₂ O ₂] y UV	pH	Tiempo (min)	Eficiencia de remoción (% DQO)	Referencia
438.7 g/L Acero HBO	4-clorofenol (100 mg/L)	H ₂ O ₂ 278.8 M / sin luz UV	2.8 ± 0.2	40	69 (DQO)	Yuan-Shen, 1999
12.5 g/L Acero HBO	Colorante Reactivo (RB5)	1.49 x 10 ⁻⁴ M/min H ₂ O ₂ / sin luz UV H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ lix (6.06:1) molar	2	30	51.2 (COT)	Chyow-San, 2006
12.5 g/L Acero HBO	2-Naftalensulfonato	1.25 x 10 ⁻⁴ M/min H ₂ O ₂ /312nm de 120 μW c/m ² UV	2.5	100	56 (COT)	Chyow-San, 2006
0.67 g/L Cobre	Fenol (50 mg/L)	201 ppm H ₂ O ₂ /sin luz UV	5 ± 0.5	150	96 (fenol)	Valdés-Curiel, 2008

3.3 Generalidades de los lixiviados de Rellenos Sanitarios

México ocupa uno de los primeros lugares en la generación de residuos sólidos urbanos (o municipales) de América Latina y muy cerca del promedio de los países europeos, la producción per cápita varía de acuerdo con la zona geográfica y con el grado de desarrollo. La generación de residuos sólidos urbanos continúa en aumento tan solo entre el 2003 y 2011 creció 25%, pues mientras que en el 2000 se producían 30.7 millones de toneladas, en el 2011 aumentó a 41, lo que implica un incremento de casi un millón de toneladas por año (SEMARNAT, 2012).

La gestión de RSU involucra la recolección, transporte, procesamiento, tratamiento, reciclaje y/o disposición de los RSU.

En la Ciudad de México y el Estado de México se genera cerca del 28 % del total de los residuos sólidos urbanos generados en México, lo que representa una cantidad considerable con respecto al tamaño del área geográfica donde se genera y considerando que la generación de residuos sólidos urbanos aumenta cerca de 1 millón de toneladas cada año, es importante tomar en cuenta el sitio donde se depositarán estos residuos (SEMARNAT, 2012).

El relleno sanitario es uno de los métodos más empleados para la disposición final de los RSU. En el 2011 se estimó que el 72% del volumen generado de RSU en el país se dispuso en rellenos sanitarios y sitios controlados (SEMARNAT, 2012). Existen algunos otros métodos alternativos para el manejo de RSU como son la incineración y la composta.

Actualmente en diversos países incluyéndose México aún se emplea de manera significativa la técnica del relleno sanitario para la disposición de RSU.

Como consecuencia inevitable de la existencia de rellenos sanitarios, tiene lugar la generación de lixiviados ya que los residuos almacenados en estos sitios se descomponen a través de una serie de procesos fisicoquímicos y biológicos. Durante este proceso de descomposición, se forma un efluente líquido debido a la percolación del agua de lluvia a través del lecho de residuos, que disuelve los diferentes componentes que constituyen los residuos sólidos allí depositados. De esta manera se genera un residuo acuoso denominado lixiviado con un intenso color negro/marrón, un desagradable olor y elevada toxicidad, dicho lixiviado se encuentra contaminado con elevada carga de materia orgánica, metales pesados, nitrógeno amoniacal y/o sales inorgánicas. (Vera, 2011)

Además de los lixiviados se generan gases de tipo invernadero, también conocido como biogás, aunque este trabajo solo incluye el estudio del lixiviado producido en un Relleno Sanitario.

3.3.1 Definición

El lixiviado es el agua que ha percolado o pasado lentamente a través de los desechos llevándose a su paso microorganismos, sustancias químicas inorgánicas y orgánicas.

De acuerdo con la norma (NOM-083-SEMARNAT-2003 s.f.) se define al lixiviado como el líquido que se forma por la reacción, arrastre o filtrado de los materiales que constituyen los residuos que contiene en forma disuelta o en suspensión, sustancias que pueden filtrarse en los suelos o escurrirse fuera de los sitios en los que se depositan los residuos y que puede dar lugar a la contaminación del suelo y de cuerpos de agua, provocando su deterioro y representar un riesgo potencial a la salud humana y de los demás organismos vivos.

En la mayoría de los rellenos sanitarios el lixiviado es generado por el líquido que entra en el relleno desde fuentes externas (drenaje superficial, lluvia, aguas subterráneas, aguas de manantiales subterráneos, etc.) y el líquido producido por la descomposición de los mismos RSU ahí contenidos. Al filtrarse el agua a través de los RSU en descomposición, se lixivian en solución materiales biológicos y constituyentes químicos. Cuanto más agua percole a través de los desechos, mayor será la cantidad de lixiviado generado, pero esto traerá consigo una mayor dilución de los contaminantes presentes en el lixiviado, razón por la cual la composición y volumen de los lixiviados de los sitios de disposición son relativamente difíciles de determinar. La carga de contaminantes es superior a la del agua residual municipal y la de desechos industriales, llegando a aumentar hasta 10 veces la concentración de contaminantes. (Vera, 2011)

3.3.2 Tipos de lixiviados

Las características de los lixiviados cambian con el tiempo y pueden ser clasificados por su edad o tiempo de residencia. Conforme el relleno se hace más viejo, hay un cambio de un periodo aerobio relativamente corto a un periodo más largo de descomposición anaerobia.

La degradación de la materia orgánica biodegradable encontrada en un relleno sanitario se presenta en diferentes etapas. Los constituyentes de los lixiviados experimentan cambios biológicos, químicos y físicos, los cuales modifican constantemente la composición química de los lixiviados. La estabilización de residuos sólidos y lixiviados ocurre en forma paralela en tres etapas.

La etapa I es de tipo aerobio y de corta duración, particularmente por limitaciones de oxígeno y alta demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅). En esta etapa se registran incrementos de temperatura en los RS, los lixiviados que se generan disuelven altas concentraciones de sales, como NaCl, entre otras. (Kjeldsen, 2002)

A medida que el oxígeno se agota en los RS, entran a una segunda etapa de estabilización (primera fase anaerobia de descomposición), en donde microorganismos anaerobios facultativos producen cantidades importantes de ácidos grasos volátiles (AGV) como el acético, propiónico, butírico, etc., alcoholes, NH₃ y CO₂. El pH de los lixiviados disminuye, entre 4 y 5, y favorece la solubilización de materiales inorgánicos que incrementan la conductividad eléctrica en un lixiviado. Los AGV contribuyen a las altas concentraciones de demanda química de oxígeno (DQO) que se detectan en los lixiviados.

En la tercera etapa, los RS entran en una segunda fase de degradación anaerobia. Los AGV y la materia orgánica presente son transformados a metano y CO₂ por bacterias metanogénicas estrictamente anaerobias que trabajan a pH neutros (6.6 y 7.3). Los AGV disminuyen drásticamente en el lixiviado y el pH empieza a incrementarse favoreciendo la producción de metano. A pH cercanos a la neutralidad pocos materiales inorgánicos pueden solubilizarse, por lo que la conductividad tiende a disminuir. Algunos materiales continúan el proceso de solubilización, pero conforme el tiempo transcurre los lixiviados son cada vez más estables y los cambios en la composición química son menos significativos. (Kjeldsen, 2002)

De acuerdo con la edad y el grado de estabilización los lixiviados se pueden clasificar en tres grupos principales:

- Lixiviados jóvenes o biodegradables (< de 5 años) con DBO₅/DQO > 0.3
- Lixiviados maduros o estabilizados (5-10 años) con DBO₅/DQO entre 0.1 y 0.3
- Lixiviados viejos o estabilizados (> 10 años) con DBO₅/DQO < 0.1

En la Tabla 3.12 se presentan de forma resumida las características de los lixiviados de acuerdo a su edad.

Tabla 3.12 Clasificación de los lixiviados de acuerdo a su edad.

Parámetro	Joven	Medio	Maduro/Viejo/Estabilizado
Edad (años)	<5	5-10	> 10
pH	< 6.5	6.5-7.5	> 7.5
DQO (mg/L)	> 10 000	4000-10 000	< 4000
DBO ₅ (mg/L)	> 7500	4000-800	< 800
DBO ₅ /DQO	> 0.3	0.1-0.3	< 0.1
Compuestos orgánicos	80% de ácidos grasos volátiles	5-3 % de ácidos grasos volátiles más ácidos húmicos y fúlvicos	< 5 % Ácidos húmicos y fúlvicos
NH ₃ -N (mg/L)	< 400		> 400
Metales pesados (mg/L)	> 2	< 2	< 2
Biodegradabilidad (%)	> 30	10 – 30	< 10

(Kurniawan, 2006) (S. Renou 2008)

La fracción orgánica contenida en los lixiviados viejos se denomina de tipo refractaria (no biodegradable) tal como sustancias húmicas. El carbón orgánico que permanece después de la segunda fase anaerobia de degradación se debe principalmente a las sustancias con alto peso molecular. Estas sustancias son menos susceptibles a una degradación microbiana (biológica) y tienden a permanecer en los lixiviados. En esta etapa, el lixiviado se encuentra químicamente estabilizado y es denominado viejo. Aún después de varias décadas, los lixiviados estabilizados pueden permanecer estables sin sufrir cambios significativos en su composición química, manteniendo concentraciones elevadas de materia orgánica del orden de miles de mg/L. (Kjeldsen, 2002).

3.3.3 Composición y características

La composición del lixiviado varía considerablemente y esta estrechamente vinculada con la edad del relleno sanitario y con el tipo y grado de estabilización de los RSU depositados. Los lixiviados arrastran a su paso material disuelto, en suspensión, fijo o volátil, lo que provoca que contenga elevadas cargas orgánicas, el color de los lixiviados cuando están frescos es café-pardo-grisáceo y cuando envejecen es negro. Esta coloración es producida principalmente por la materia orgánica. (Aziz 2007).

El lixiviado contiene contaminantes que pueden ser clasificados en cuatro grupos como son: materia orgánica disuelta, componentes inorgánicos, metales pesados y compuestos orgánicos xenobióticos.

Las sustancias que se han encontrado en los lixiviados pueden ser agrupadas en varias clases (Martínez, 2005)

- La fracción mineral o inorgánica: esta constituida esencialmente de cloruros, bicarbonatos, nitratos, iones amonio, sodio, potasio y de ciertas sales metálicas. Estas sales inorgánicas provienen de la mineralización biológica de los residuos. Los iones amonio, sulfuro e iones ferrosos son potencialmente oxidables por bacterias quimiolitótrofas cuando los lixiviados se encuentran en condiciones aerobias.
- La fracción orgánica fácilmente biodegradable: ácidos grasos volátiles (sobre todo los ácidos acético, propiónico y butírico) representan generalmente la mayor parte de la carga orgánica en el caso de los sitios de disposición final reciente.
- La fracción orgánica “estabilizada” esta constituida de compuestos fúlvicos y húmicos, los cuales son moléculas orgánicas complejas de origen natural muy poco biodegradables.
- La fracción orgánica xenobiótica está constituida principalmente de compuestos sintéticos de uso industrial y doméstico, como los incluidos en formulaciones de productos farmacéuticos, cosméticos, plaguicidas, insecticidas, desinfectantes, colorantes, barnices, lacas, lubricantes y aceites, plásticos, resinas, solventes, etc.

Los lixiviados de rellenos sanitarios municipales contienen altas concentraciones de nitrógeno amoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$). El $\text{NH}_3\text{-N}$ puede causar problemas de olor durante los procesos de tratamiento y/o toxicidad. Si el nitrógeno amoniacal no es tratado y se descarga de manera directa, puede estimular el crecimiento de algas, agotando el contenido de oxígeno disuelto en los cuerpos de agua, afectando los ecosistemas acuáticos.

Las bacterias que con mayor frecuencia pueden ser aisladas en los lixiviados son aquellas de los géneros *Bacillus*, *Corynebacterium* y *Streptococcus*. También se han identificado cepas encontradas regularmente en aguas residuales como *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Clostridium*, *Enterobacter*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, etc., además de hongos y levaduras. Se ha observado la presencia de enterovirus y de gérmenes fecales como *coliformes* y *streptococos*; sin embargo, estas bacterias patógenas y virus probablemente no logren pasar el suelo. Los riesgos de contaminación microbiana de mantos freáticos son bajos, de la misma forma que la supervivencia de germen patógenos es relativamente débil en las aguas superficiales no estancadas. (Martínez, 2005)

Las características del lixiviado pueden usualmente estar representadas por parámetros fisicoquímicos básicos como: Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅), la relación DBO₅/DQO, pH Sólidos suspendidos (SS), Nitrógeno Amoniacal (NH₃-N), Nitrógeno total Kjeldahl (NTK) y metales pesados. Estos están determinados fundamentalmente por la composición de la basura depositada en el relleno, por los procesos de reacción bioquímica que tienen lugar en el mismo, por las condiciones de manejo del lixiviado y por las condiciones ambientales. En la tabla 3.13 se muestra los factores que influyen en las características particulares de cada lixiviado de RS.

De igual manera, la generación de lixiviados es variable y depende de factores ambientales, de las características de los residuos sólidos, del diseño y operación del relleno sanitario. Se estima que por 1 tonelada de RSU se producen 0.2 m³ de lixiviados durante la vida del relleno sanitario. (Kurniawan, 2006).

Tabla 3.13 Factores que influyen en las características del lixiviado de relleno sanitario. (Vera, 2011)

Características de los RSU	Composición, granulometría, humedad, edad del residuo, pre tratamiento.
Condiciones ambientales y características del relleno sanitario.	Régimen pluviométrico, temperatura, clima, características geológicas del terreno. Aspectos constructivos de las celdas, balance hídrico, grado de compactación, propiedades del terreno, codisposición de residuos líquidos, irrigación, recirculación.
Otros Procesos	Hidrólisis, adsorción, biodegradación, especiación, disolución, reducción, fuerza iónica, tiempo de contacto, generación y transporte de gases.

3.3.4 Toxicidad de lixiviados

De acuerdo con diversas pruebas de toxicidad realizadas empleando diferentes organismos (*Vibrio fisheri*, *daphnia*, *artemia salina*, entre otros organismos.) se ha confirmado el peligro potencial de los lixiviados de RS y la necesidad de tratarlos, ya que los efectos que muestran pueden ir desde la inhibición en el crecimiento, mutación e incremento de mortalidad.

En general, se ha observado alta toxicidad en los lixiviados de RS, muy similar a la observada en sitios de disposición de residuos industriales.

Ernts *et al.*, (1994) concluyó que el amoníaco es la principal causa de toxicidad aguda en los lixiviados de RS. Por otra parte basado en las pruebas realizadas a 27 lixiviados de RS, Clément *et al.*, (1997) concluyó que el amoníaco y la alcalinidad son los factores que más contribuyen a la toxicidad observada, además de pH, conductividad y las concentraciones de cloruros, cobre, zinc, entre otros.

Cotman, et al., (2010) realizó una prueba de toxicidad a tres tipos de lixiviado de RS (dos lixiviados maduros y la mezcla de ambos) empleando la bacteria *Vibrio Fisheri*, obteniendo los datos de la tabla siguiente. Como se observa el lixiviado maduro 2 es el que presenta mayor toxicidad esto se debe a su alto contenido de nitrógeno amoniacal y de compuestos orgánicos evaluados como DQO.

Tabla 3.314 Composición y toxicidad evaluada a lixiviados de RS empleando *Vibrio Fisheri*, (Cotman, 2010)

Lixiviado	Valor de DQO (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	% inhibición
Mezcla	2455	597	64.2
Maduro 1	1396	388	57.7
Maduro 2	5025	1445	Muy tóxico

No se ha prestado mucha atención en los efectos crónicos, pero los diferentes efectos a largo plazo de mutagenicidad/genotoxicidad se han estudiado a detalle. Algunos autores sugieren que los compuestos orgánicos presentes en el lixiviado causan actividad mutagénica. Helma *et al.*, (1996), encontró que los lixiviados de RS tienen un mayor potencial genotóxico que los efluentes de la producción de pulpa y aguas residuales.

Por otra parte, los cálculos de riesgo indican que los lixiviados de RS pueden presentar un gran riesgo de cáncer como el lixiviado obtenido de los sitios de confinamiento para residuos sólidos industriales.

Los lixiviados de RS también pueden contener una gran variedad de compuestos orgánicos xenobióticos (COX) que pueden presentar toxicidad aguda o crónica, pero en gran parte su efecto sigue siendo desconocido. Esto puede ser debido al hecho de la toxicidad causada por la matriz tan compleja de contaminantes (ej. amoníaco, sales, entre otros) contenidos en la muestra que enmascaran el efecto tóxico de los COX. (Kjeldsen, *et al.*, 2002)

En el ambiente, algunos compuestos orgánicos se acumulan debido a sus propiedades recalcitrantes que evitan que estos sean transformados por procesos naturales. Algunos son de origen natural y la mayoría de origen sintético, los cuales van en constante aumento. Estos compuestos pueden afectar la microflora acuática o acumularse en tejidos de organismos superiores, mientras que otros tienen efectos carcinógenos o mutanogénicos, algunos ejemplos de estos compuestos pueden ser los fenoles, pesticidas como la atrazina, medicamentos como las hormonas, entre muchos otros.

En la Tabla 3.15 se muestran algunos compuestos detectados en lixiviados y que son considerados prioritarios por sus propiedades toxicológicas.

Tabla 3.15 Contaminantes con propiedades tóxicas encontrados en lixiviados. (Monje, 2004)

Contaminante	Concentración ≤(mg/L)	Contaminante	Concentración ≤(mg/L)
Ácido galactónico	200	Dimetil ftalato	200
Ácido gálico	4000	Dimetil fenol	200
Aftalato	200	Dinitrofenol	100
Benceno	0.61-3.8	Etil benceno	0.27-2.2
Bis (2-cloroetil) éter	27	Fenol	12.5 - 300
clorobenceno	4.62	Metil clorofenol	200
Cloruro de metileno	17	Metil dinitrofenol	100
2-clorofenol	200	Metilisobutilcetona	2
Dibromoetano	0.19	2,4 nitrofenol	200
Dicloroetano	0.18-34	Pirrogalol	1000
Diclorobenceno	0.52	Tricloroetano	0.49
Dicloroetileno	0.15-7.70	Tricloroetileno	0.15-7.70
Di butil ftalato	200	Tetracloroetileno	0.59
Dietilhexilftalato	200	Tolueno	0.55 - 41
Dietil ftalato	200	Xileno	3.3

Debido a la composición tan diversa de los lixiviados, es que se consideran altamente tóxicos.

3.3.5 Problemática y riesgo ambiental asociado a su producción

El agua es considerada por algunos autores como el “enemigo número uno” de los rellenos sanitarios sobre todo cuando se carece de instalaciones seguras y adecuadas, ya que el agua percola a través de la masa de residuos a una velocidad y un flujo que dependen de la porosidad, de la permeabilidad y espesor del medio y del relleno sanitario mismo. Esta agua y la contaminación que ella contiene debido al arrastre, constituyen el primer factor de impacto de un sitio de disposición final sobre el medio exterior (terrenos adyacentes, mantos freáticos, ríos, lagos, etc.).

Es importante reducir, en la proporción que sea técnicamente factible, el contenido de agua inicial de los residuos debido a que en el agua se solubilizan los contaminantes y se favorece también la actividad microbiana.

Los efectos tóxicos y ecotóxicos de los lixiviados de RSU pueden igualar al de los lixiviados provenientes de desechos industriales. Por ejemplo, si al depositar los RSU se encuentran algunos solventes entre estos, es claro, que después de migrar contaminarán los mantos freáticos o la atmósfera. Además el amoniaco, que es un componente importante de los lixiviados, puede ser el causante de una buena parte de la toxicidad de estos líquidos (Martínez, 2005).

Los efectos a corto plazo por contaminación de lixiviados en aguas superficiales o subterráneas, dependen de su concentración y de las características del medio receptor (pH, temperatura, alcalinidad, metales, etc.). Los efectos tóxicos inmediatos pueden estar ligados a una modificación

del pH del medio receptor; de esta forma, un medio ácido favorece la toxicidad de los sulfuros o de los ácidos presentes en el lixiviado. Por otra parte, la conductividad elevada de los lixiviados debido al aumento de la salinidad del medio, ligada a los cloruros, puede ser perjudicial para los organismos de agua dulce. La aportación de materia orgánica en cantidades importantes puede igualmente traducirse en efectos tóxicos, por ejemplo, el desarrollo de bacterias y hongos pueden disminuir la tasa del oxígeno disuelto y provocar alteraciones en los sistemas acuáticos. Lo anterior se puede agravar por la aportación de nitrógeno en forma de amoníaco, lo cual aporta nutrientes suplementarios que permiten el crecimiento de plantas acuáticas y así favorecen la eutrofización de los cuerpos de agua. Finalmente la toxicidad dada por los metales presentes en los lixiviados dependerá de su especiación, de la presencia de ligandos y de otros metales en el lixiviado y en el medio receptor, así como de las condiciones fisicoquímicas del medio. (Martínez, 2005).

Los efectos a largo plazo dependerán de la capacidad del medio para oxidar el amoníaco a nitratos y para degradar la materia orgánica, pero también dependerá de la presencia de sustancias que pueden acumularse en las cadenas tróficas (metales pesados, compuestos orgánicos recalcitrantes, etc.). La contaminación crónica a largo plazo se traduce por cambios sutiles de la flora y fauna en los sitios aledaños al sitio de disposición final. Estos cambios son el resultado de la lenta introducción de contaminantes al ambiente y de su acumulación en los sedimentos o en los organismos vivos. Sin embargo, los efectos de esta toxicidad crónica son difícilmente observables. (Martínez 2005).

3.3.6 Marco normativo

Debido a su composición, los lixiviados son considerados por la NOM-052-SEMARNAT-2005 como residuos peligrosos al contener diversos materiales altamente contaminantes con características tóxicas y recalcitrantes, por lo que es necesario su tratamiento para evitar afectaciones al ambiente y a los seres humanos, ya sea de forma directa o indirecta. Existen normas en otros países que regulan la carga de contaminantes en los efluentes de las plantas de tratamiento de lixiviados.

En México no existe legislación para regular las descargas de lixiviados, por lo tanto, en la Tabla 3.16 se muestra una comparación de la normatividad existente en Estados Unidos de América, Alemania y Francia referente a la descarga de lixiviados tratados con la Norma NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales.

Tabla 3.16 Comparación de valores de parámetros fisicoquímicos de la NOM-001SEMARNAT y normas aplicables en varios países para lixiviados tratados (Kurniawan,2006; NOM-001-SEMARNAT)

Parámetro	Límites de descarga de lixiviados , mg/L			Agua Residual
	USA ⁽¹⁾	Alemania ⁽¹⁾	Francia ⁽¹⁾	México ⁽²⁾
DQO	NR	200	120	NR
DBO ₅	NR	20	20	200
NH ₄ -N	NR	NR	NR	NR
Nitrógeno Total	NR	70	70	60
Fósforo	NR	3	3	30
Cd(II)	0.01	0.1	0.1	0.4
Cr(III)	NR	0.5	0.5	1.5
Cr(IV)	0.05	0.1	0.1	1,5
Ni(II)	0.013	1	1	4
Pb(II)	0.03	0.5	0.5	1
Cu(II)	0.07	0.5	0.5	6
Zn(II)	0.3	2	2	20
Ag(II)	0.05	NR	NR	NR
Color			++	

NR = No Reportado, (++) = No debe de causar cambios de color en la fuente receptora.

(1) Requerimientos para descarga en ríos; (2) Límites de descarga en aguas y bienes nacionales

Como se puede observar en la Tabla 3.16, los estándares de Alemania y Francia para la descarga de lixiviados de rellenos sanitarios a corrientes de agua superficiales son significativamente más estrictos en comparación a los valores de los parámetros para descarga de aguas residuales tratadas de la NOM-001-SEMARNAT-1996. Esto se debe a que en estos países estos valores están establecidos de acuerdo a las características altamente contaminantes y tóxicas de los lixiviados, las cuales difieren significativamente de las características de una descarga de agua residual, por lo que en México debe considerarse como necesario el cumplir con los valores límites de descarga reportados por otros países al aplicar un tratamiento a los lixiviados.

Existe en México la Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003, que establece las especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de RSU y de manejo especial, en la que se contempla la instalación de sistemas de captación, extracción y monitoreo de lixiviados en RS. De acuerdo con esta norma, los lixiviados, no deben ser descargados de forma directa en sistemas colectores de aguas residuales, aunque, no indica cuales serían los criterios para su manejo, tratamiento y destino final.

3.3.7 Métodos de tratamiento de lixiviados

El objetivo del tratamiento de lixiviados es reducir la concentración de contaminantes a niveles aceptables para ser aptos para reúso (agua de riego, etc.). Dado que las características del lixiviado varían considerablemente en calidad y cantidad, es muy importante conocer los valores de algunos

parámetros de calidad con la finalidad elegir el tratamiento adecuado a fin de satisfacer la calidad ambiental requerida dependiendo del uso final. Debido a la complejidad de la matriz del lixiviado es muy difícil que un solo tipo de tratamiento consiga un efluente apto para ser vertido al medio natural, por lo que en muchas ocasiones los tratamientos completos consisten en la suma de diferentes procesos en serie.

Tabla 3.17 Tipos de disposición de Lixiviados

Tipo de disposición de lixiviados	Descripción
Recirculación de Lixiviados	<p>Se emplea en rellenos sanitarios localizados en zonas calurosas con baja precipitación. En este caso se realiza un cálculo de la humedad requerida en las celdas para que toda la materia orgánica se transforme, tomando en cuenta los factores climáticos de precipitación y llevando un control de los lixiviados producidos y el flujo necesario para este fin.</p> <p>Este tipo de tratamiento acelera la estabilización del relleno, reduce los componentes orgánicos, reduce el volumen debido a la evaporación y transpiración, disminuye los costos de tratamiento de los lixiviados y la simplicidad de operación. El lixiviado recirculado es favorable para tratamiento biológico debido a los microorganismos presentes en los residuos sólidos del relleno sanitario. Las desventajas de este sistema son: aumento en la concentración de la materia inorgánica, aumento de olores y limitación debido a condiciones climatológicas.</p>
Laguna de evaporación	<p>Implica el uso de estanques recubiertos para la evaporación de lixiviados. El lixiviado no se evapora y se riega por encima de las porciones completadas del relleno. En los lugares lluviosos, la instalación para el almacenamiento de los lixiviados se cubre con una geomembrana, para excluir las aguas de lluvia. Se evacua el lixiviado acumulado mediante evaporación durante los meses cálidos de verano, destapando la instalación de almacenamiento y regando el lixiviado sobre las superficies del relleno en activo o ya lleno. Los gases olorosos que pueden acumularse debajo de la tapa superficial se extraen hacia un filtro de suelo. Durante el verano, cuando se destapa el estanque puede ser necesaria una aireación superficial para controlar los olores.</p>
Plantas de tratamiento de Lixiviados	<p>Como las características de los lixiviados pueden variar considerablemente, se han utilizado diferentes operaciones para su tratamiento. Para estabilizar los lixiviados de rellenos sanitarios se aplican varios procesos que se usan para el tratamiento de aguas residuales. Pueden ser procesos biológicos (tratamientos con lagunas, lodos activados, filtros percoladores y reactores de película fija, etc.) adaptados para tratar la materia orgánica biodegradable de los lixiviados. Los métodos fisicoquímicos son útiles para tratar lixiviados de rellenos sanitarios maduros y viejos con bajo contenido de materia orgánica o para tratar lixiviados estabilizados después de procesos biológicos de tratamiento aerobio o anaerobio.</p>

Los lixiviados pueden ser dispuestos *in situ* y/o por un tratamiento. En el primero se consideran las opciones de: recirculación de lixiviados en el relleno y lagunas de evaporación.

No es posible evacuar los lixiviados de RS directamente a una instalación de tratamiento de agua residual o al sistema de alcantarillado, es necesaria alguna forma de pretratamiento o un tratamiento completo.

Algunos criterios para la selección del tipo de tratamiento son los siguientes:

- Para un lixiviado con alta DQO (10,000 a 30,000 mg/L), bajo contenido de N-NH₃, una relación DBO₅/DQO en el intervalo de 0.4 a 0.8 y concentraciones significativas de ácidos grasos volátiles de bajo peso molecular (típico de lixiviados jóvenes); se recomienda tratarlo mediante un proceso biológico (anaerobio o aerobio).
- Si el lixiviado presenta un alto contenido en NH₄-N y una relación DBO₅/DQO en el intervalo de 0.1 a 0.4; el tratamiento aerobio es el más apropiado (remoción de N-NH₃ por el proceso de nitrificación).
- Si la relación DBO₅/DQO es menor a 0.1, la fracción orgánica remanente es menos susceptible a degradación biológica, por lo que es preferible utilizar los métodos físicos y químicos como una opción de tratamiento.

Las variaciones de las características del lixiviado determinan el diseño y la dificultad del sistema de tratamiento. La selección del sistema de tratamiento depende de la composición química del lixiviado, de la calidad y disposición final del efluente tratado. (Ventura 2011).

Los lixiviados no pueden ser tratados adecuadamente por un solo método, para lo cual se necesita aplicar una combinación de procesos, ya que ningún proceso biológico o fisicoquímico actuando en forma independiente garantiza su eficiencia en el tratamiento. (Pilotzi 2000), Esto se debe a lo siguiente:

- Existe una amplia variedad de contaminantes que requieren ser removidos de los lixiviados, para asegurar la eliminación eficiente de los constituyentes importantes con un margen de seguridad adecuado.
- Las características de los lixiviados cambian con el tiempo y los procesos implementados necesitan adaptarse y modificarse de acuerdo a la edad para hacer frente a las nuevas necesidades. (Ventura 2011).

En los últimos años, se han desarrollado diferentes tecnologías para cumplir con los cada vez más estrictos límites de descarga establecidos en la legislación, entre los cuales se incluyen tratamientos biológicos, físico-químicos y de oxidación avanzada.

En la siguiente tabla 3.18 se indican los tipos de tratamientos que se emplean para tratar los lixiviados.

Tabla 3.18 Procesos de tratamiento de lixiviados (Renou, 2008)

Tratamientos Biológicos		Tratamientos Físicoquímicos
Tratamientos Aerobios	Tratamientos Anaerobios	
<ul style="list-style-type: none"> • Lodos activados • Filtros percoladores • Reactor de disco biológico rotatorio (Bio-disco) • Lagunas aireadas • Lagunas de oxidación 	<ul style="list-style-type: none"> • Reactor anaerobio • Filtro anaerobio • UASB (Upflow anaerobic sludge blanket) 	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso de Oxidación Avanzada • Precipitación química • Coagulación-floculación • Intercambio iónico • Adsorción • Procesos de membrana

Debido a su fiabilidad, simplicidad y buena relación costo-eficiencia, los tratamientos de tipo biológico son los comúnmente usados para la remediación de lixiviados. Sin embargo, cuando se trabaja con lixiviados (poco biodegradables), los procesos biológicos pueden no alcanzar las reducciones necesarias de DQO debido al carácter recalcitrante de los compuestos orgánicos presentes en este tipo de efluentes. La actividad biológica también puede ser inhibida por algunos compuestos de carácter tóxico. Por esta razón, la búsqueda de otras tecnologías eficaces para el tratamiento de lixiviados de RS se han intensificado en los últimos años.

Los tratamientos físicoquímicos han demostrado su eficacia no solo para la eliminación de sustancias refractarias del lixiviado maduro, sino también como etapa de pre-tratamiento o post-tratamiento tras un proceso biológico. El efluente es sometido a un proceso físicoquímico adicional como: precipitación, coagulación-floculación, adsorción con carbón activado, intercambio iónico o filtración con membranas. Los mayores inconvenientes de estas tecnologías son el encarecimiento de costos por consumo de reactivos, los requerimientos energéticos y la transferencia de contaminación de una fase a otra sin solucionar definitivamente el problema ambiental. (Kurniawan, 2006)

En gran medida la eficiencia de cada uno de estos métodos de tratamiento depende del contenido inicial de materia orgánica. Algunos son más eficientes como etapas de pulimento, como es el caso de ósmosis inversa, la adsorción en carbón activado y la oxidación química.

La precipitación química se utiliza para remover metales, color y en menor grado para remover materia orgánica suspendida. El hidróxido de calcio es el reactivo más usado y se aplica en concentraciones hasta 15g/L. Se tiene un incremento de pH del lixiviado tratado, bajo porcentaje de reducción de la DQO (de 20 a 40%), una excelente eliminación de metales pesados (90%) y, remociones de color, turbiedad, materia suspendida y aceites dispersos de 70 a 90% (Monje, 2009). Sin embargo, la generación de lodos representa uno de los principales inconvenientes de este método de tratamiento, por los grandes volúmenes que se generan.

La coagulación se define como el proceso en el que los componentes de una suspensión se desestabilizan al adicionar un reactivo químico denominado coagulante, que por diferentes mecanismos supera las fuerzas que mantienen la estabilidad electrostática de los sólidos suspendidos de tipo coloidal. Posteriormente, las partículas desestabilizadas se unen para formar aglomerados llamados flóculos, lo que constituye el proceso de floculación. Los coagulantes se adicionan al agua cruda en un tanque de mezclado rápido, que permita una rápida homogenización del coagulante en

todo el volumen de agua a tratar. La floculación continúa en un tanque en donde se aplica una agitación suave durante un tiempo mayor, esta etapa se debe hacer cuidadosamente, esta no debe ser agresiva ya que puede romper la unión entre las partículas.

Un gran número de agentes químicos se pueden utilizar durante la coagulación dependiendo de las características del agua a tratar. Actualmente se emplean para el tratamiento de lixiviados coagulantes minerales de naturaleza catiónica basados principalmente en sales metálicas como son: cloruro férrico, sulfato férrico, sulfato de aluminio, policloruro de aluminio, entre otros.

La coagulación-floculación con sulfato de aluminio (alúmina), sulfato ferroso, sulfato férrico y cloruro férrico generalmente requiere de dosis mayores a 1000 mg/L. Los porcentajes de remoción de materia orgánica como DQO y COT en lixiviados jóvenes van del 10 al 25 % y, en el caso de lixiviados estabilizados o tratados biológicamente, dicha remoción es del orden de 50 a 65 % (Monje, 2004). Al igual que la precipitación química, la generación de lodos como parte del tratamiento, es un aspecto importante y que se tiene que considerar.

La adsorción en carbón activado se utiliza principalmente como un método de pulimiento en el tratamiento de lixiviados. El carbón granular es el adsorbente que más se utiliza. En lixiviados jóvenes la remoción de COT es baja por la poca afinidad que tiene el carbón activado sobre los ácidos grasos volátiles; las remociones en DQO y $\text{NH}_3\text{-N}$ van de 50 a 70%. Una vez agotada la capacidad del carbón, deberá ser tratado o confinado junto con los materiales adsorbidos en él.

Los procesos de membranas (micro filtración, ultrafiltración y la ósmosis inversa) se han empleado para tratar lixiviados estabilizados (>10 años). Se han logrado reducir los valores de conductividad, DQO, amonio, metales y cloruros, hasta en un 98%. La eficiencia de esta tecnología está condicionada al tipo de pretratamientos que haya recibido el lixiviado (biológico o fisicoquímico). Las membranas son obstruidas rápidamente por coloides. En el proceso se genera una corriente altamente concentrada (permeado) y es una tecnología costosa.

Dentro de los procesos de tratamiento fisicoquímicos, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son considerados como unos de los más eficientes y novedosos para degradar los compuestos refractarios que contienen los lixiviados estabilizados. Durante el tratamiento, estos compuestos orgánicos son convertidos por la acción de los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en CO_2 y H_2O o transformados en compuestos menos peligrosos susceptibles de ser eliminados usando tratamientos biológicos.

Los POA's se fundamentan en la aplicación de procesos fisicoquímicos capaces de producir la degradación de las moléculas orgánicas mediante el ataque a enlaces estructurales de compuestos orgánicos contaminantes. Para que estos cambios se produzcan, es necesaria la generación de especies transitorias de alto poder oxidante como radicales reactivos, en particular los radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) que son altamente oxidantes y capaces de descomponer una amplia gama y variedad de compuestos orgánicos.

Entre las ventajas más importantes de los POA's destacan, su capacidad potencial para llevar a cabo una mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación total de compuestos inorgánicos hasta

dióxido de carbono e iones, así como la reactividad no selectiva con una inmensa mayoría de compuestos orgánicos. Esto es especialmente interesante si se quiere evitar la formación de subproductos potencialmente tóxicos procedentes de los contaminantes originales que sí pueden formarse mediante otros procesos que no consiguen la oxidación total (Garrido, 2010).

Su clasificación se basa principalmente en el procedimiento empleado para la generación de ROS, ya sea por métodos fotoquímicos, inducidos por la luz, o a través de reacciones químicas de óxido/reducción, asistidas externamente mediante otra fuente de energía. Ambos procesos poseen una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Delgado, 2008). Estos procesos de oxidación avanzada utilizan una combinación de oxidantes fuertes, tales como el ozono, oxígeno o peróxido de hidrógeno y de catalizadores (por ejemplo, los metales de transición, hierro), los sólidos semiconductores, junto con las fuentes de radiación o ultrasonido (Garrido, 2010).

En la Tabla 3.19 se muestran algunos procesos de oxidación avanzada.

Tabla 3.19 Lista de sistemas típicos de Procesos Avanzados de Oxidación (Abbas, 2009)

Con irradiación	Sin irradiación
Sistema Homogéneo	
O ₃ /ultravioleta (UV)	O ₃ /H ₂ O ₂
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻
Haz de Electrones	H ₂ O ₂ /Fe ⁻² (Fenton)
Ultrasonido (US)	
H ₂ O ₂ /US	
UV/US	
H ₂ O ₂ /Fe ⁻² /UV(Foto Fenton)	
Sistema Heterogéneo	
TiO ₂ /O ₂ /UV	Electro Fenton
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	

Una característica común a todos los procesos de oxidación avanzada es su capacidad para tratar efluentes con DQO < 10 g O₂/L. (Andreozzi, 1999)

En las últimas dos décadas los procesos de oxidación avanzada han sido considerados como un tratamiento eficiente para eliminar color, reducir la carga de materia orgánica y promover la biodegradabilidad de compuestos contaminantes recalcitrantes de aguas residuales y lixiviados de rellenos sanitarios

Como ya se mencionó, los POA's representan una alternativa eficaz para la mineralización de los compuestos orgánicos recalcitrantes en los lixiviados por su elevada capacidad y velocidad de

oxidación. Sin embargo estas técnicas aplicadas a gran escala, generalmente, no son aceptables económicamente, ya que representan una alternativa de alto costo, que debe justificarse para su aplicación. (Andreozi, 1999)

La combinación de los POA's con tratamientos biológicos reduciría los costos considerablemente, pero la compatibilidad de los dos procesos debe ser probada.

Dentro de los POA's, los procesos tipo Fenton representan una opción de tratamiento innovador y que ha tomado gran auge debido a la eficiencia reportada para tratar compuestos recalcitrantes. Por tal motivo este trabajo se ha centrado en la aplicación de estos procesos en particular para el tratamiento de lixiviados. (Andreozi, 1999)

El peróxido de hidrógeno, usado como oxidante, es más barato que otros oxidantes y que el hierro, usado como catalizador, encontrándose abundantemente en la tierra.

Para llevar a cabo exitosamente la formación de radicales $\bullet\text{OH}$, es necesaria la presencia de un oxidante y un catalizador. Este último puede emplearse de forma disuelta (fase homogénea) o no disuelta (fase heterogénea), donde esta última puede encontrarse soportada o no.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente trabajo se desarrolló en diversas etapas que constituyen la metodología experimental, con actividades específicas resumidas en el diagrama de la ilustración 4.1. En los siguientes apartados se hace una descripción de cada etapa de la metodología y de los procedimientos analíticos que se emplearon en este trabajo.

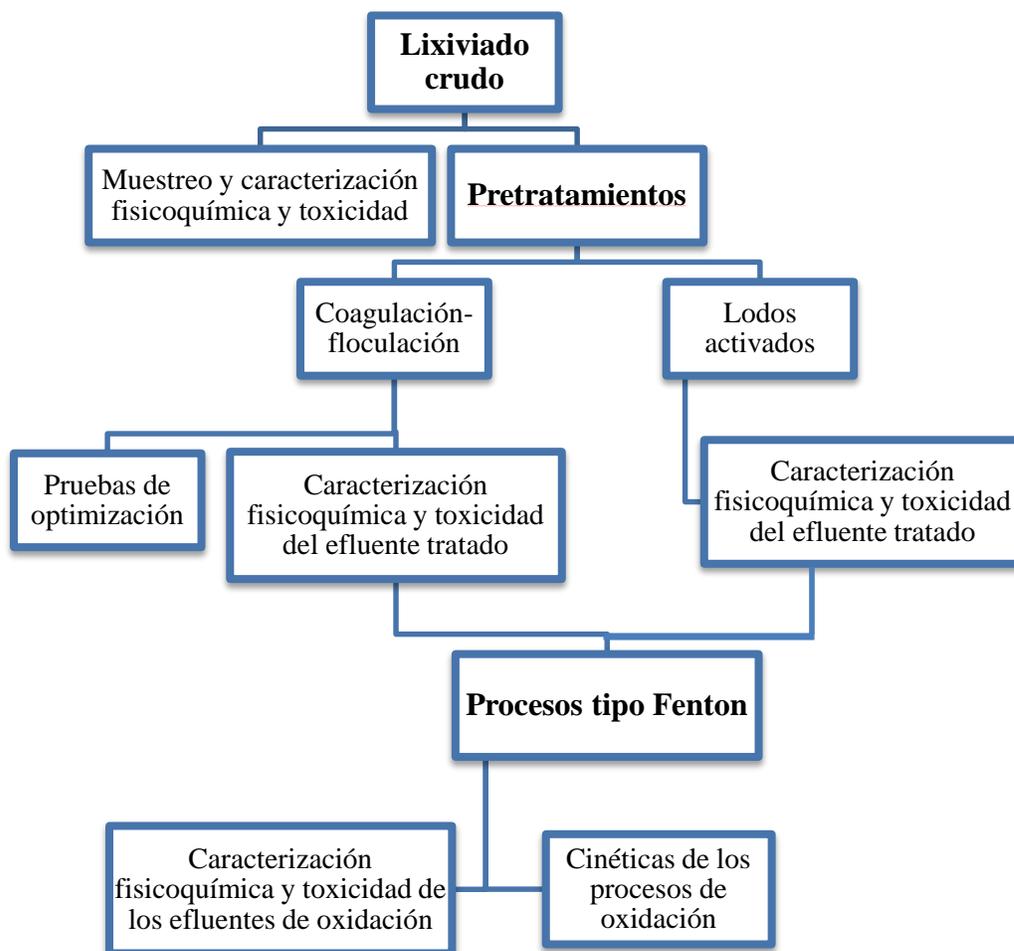


Ilustración 4.1. Diagrama general de la metodología experimental

4.1 Muestreo y caracterización del lixiviado de RS

El relleno sanitario en el que se colectaron las muestras de lixiviado para este proyecto se localiza en el municipio de Tlalnepantla de Baz, en el estado de México, justo al norte del Distrito Federal, el cual tiene el reconocimiento de industria limpia por su infraestructura. Este relleno sanitario capta 800 toneladas de basura al día, cuenta con 28 hectáreas para la disposición y tiene aproximadamente un volumen acumulado de 4.1 millones de toneladas, comenzó operaciones en 1998 y se espera terminarlas en 2018 (Balboa, 2004). Los lixiviados generados se transportan a un estanque de

evaporación de 2000 m³ con una profundidad de 6 m. El lixiviado es recirculado de nuevo a las celdas de disposición. La Ilustración 4 muestra unas fotos de este relleno sanitario.



Ilustración 4.2. Fotos del relleno sanitario de Tlalnepantla

Se efectuaron dos muestreos del lixiviado crudo, con la finalidad de determinar sus características físicas, químicas y toxicológicas, así como extraer muestra suficiente para realizar las pruebas de tratabilidad. El primero se realizó el 4 de Octubre del 2012 (época de lluvia) y el segundo el 6 de febrero del 2013 (época de estiaje) de acuerdo a la norma oficial mexicana NMX-AA-003-1980 (la cual establece los lineamientos generales y recomendaciones para muestrear las descargas de aguas residuales). Las muestras se tomaron de forma manual, empleando los materiales e instrumentos indicados en la norma antes mencionada. En cada muestreo se colectaron 4 bidones de 20 litros. Las muestras se preservaron a una temperatura de 4°C antes de la caracterización y su empleo para las pruebas de tratamiento.

Se tomó la muestra en la laguna de lixiviados del relleno sanitario de este municipio, las coordenadas del punto de la toma de muestra se encuentran localizadas en 19°35'8.03" Norte y 99°12'22.16" Oeste con una elevación de 5.5m. En la Ilustración 4.3 se muestra la laguna de lixiviados y el punto donde se realizó el muestreo.



Ilustración 4.3. Laguna de lixiviados del relleno sanitario de Tlalnepantla, Edo. de Méx.

Para garantizar la confiabilidad de los datos de los parámetros fisicoquímicos, se mezclaron los contenidos de los bidones formando una muestra homogénea.

Para la caracterización fisicoquímica se midieron los parámetros indicadores que comúnmente se emplean en la bibliografía y son: pH, color (verdadero y aparente), turbiedad, conductividad eléctrica, demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO₅), sólidos totales (ST), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos sedimentables (SS) y nitrógeno amoniacal (NH₃-N). Estos proporcionan la información para conocer la composición, el grado de estabilización y la calidad del lixiviado de RS.

Algunos de los parámetros antes mencionados se emplearon como indicadores de la eficiencia de los procesos de oxidación de compuestos orgánicos. (Véase anexo A).

Adicionalmente se realizaron pruebas de toxicidad empleando la bacteria *Vibrio Fisheri*.

En la tabla 4.1 se muestran la lista de los parámetros fisicoquímicos a medir, así como los métodos y equipos necesarios para la caracterización del lixiviado empleado en este estudio.

Tabla 4.1. Parámetros fisicoquímicos y métodos analíticos.

Parámetro	Método analítico	Equipos
pH	APHA 4500-HB	Multiparámetros Orion 4 Star
Color (verdadero y aparente)	8025 (Método HACH)	Espectrofotómetro DR/4000 HACH
Turbiedad	APHA 2130B	Turbidímetro Turbiquant 1000 IR Merck
Conductividad eléctrica	APHA 4500-HB	Multiparámetros Orion 4 Star
DQO	5220 D (Standard methods)	Digestor HACH / Espectrofotómetro DR/4000 HACH
DBO ₅	5210 (Standard methods)	Botellas Oxitop IS 12
COD	5310B (Standard methods)	Analizador de carbono orgánico total
ST, SST y SS	5220 A, B (Standard methods)	Estufa, Conos Imhoff
Toxicidad	ISO 11348	Equipo Hach Lumitox
NH ₃ -N	Método HANNA	Equipo Hanna

Todos los análisis de los parámetros fisicoquímicos se efectuaron por triplicado en el Instituto de Ingeniería. En el anexo A se explican las técnicas empleadas.

4.2 Pretratamientos

En esta etapa se planteó realizar dos pretratamientos al lixiviado crudo con la finalidad de obtener las características adecuadas para ser tratado posteriormente por los procesos de oxidación avanzada del reactivo de Fenton.

Se aplicó por una parte el proceso fisicoquímico coagulación-floculación-sedimentación (CFS) y por otro el proceso biológico de lodos activados (LA).

4.2.1 Coagulación-floculación-sedimentación (CFS)

Se empleó este pretratamiento para favorecer principalmente la remoción de turbiedad y color con la finalidad de obtener un efluente con las características adecuadas para ser tratado posteriormente por los procesos tipo Fenton.

Se eligió un coagulante de tipo polímero inorgánico catiónico que es utilizado en el tratamiento de efluentes industriales con excelentes resultados en industria textil, papelera, minera, alimenticia, etc. Además ofrece excelentes resultados de remoción de sólidos suspendidos totales, turbiedad y color, así como materia coloidal en suspensión (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Características del coagulante

Tipo	Proveedor	Nombre comercial	Sustancia activa	Formula química del polímero	Carga
Coagulante inorgánico	SNF-Floerger, S. A. de C. V.	PAC-HB	Clorohidroxido de aluminio	$[AlO_4Al_{12}(OH)_{24} \cdot (H_2O)_{12}]^{7+}$	Catiónica

Este coagulante contiene un 24% de alúmina en forma líquida.

Se planteó un diseño de experimentos para conocer las condiciones óptimas para la remoción de turbiedad y color.

4.2.1.1 Diseño de experimentos

En las pruebas de CFS se empleó un diseño de experimento de tipo central compuesto (DCC) (Anexo B), con la finalidad de obtener las mejores condiciones de tratamiento por este proceso, en el que se evaluaron las siguientes variables: dosis de coagulante y pH.

En la Tabla 4.3 se muestran los cinco niveles con valores codificados y reales para las 2 variables antes mencionadas. Los valores elegidos se tomaron con base a lo reportado en la literatura.

Tabla 4.3. Factores considerados para el pre-tratamiento por CFS.

Niveles Codificados	-1.2671	-1	0	1	1.2671
Dosis del coagulante (mg/L)	93.16	200.00	600.00	1,000.00	1,106.84
pH	5.19	6.00	9.00	12.00	12.80

De acuerdo con el diseño de experimentos se realizaron 13 pruebas, considerando 5 réplicas en el punto central, como se muestra la siguiente matriz experimental desarrollada empleando el programa estadístico Statgraphics.

Tabla 4.4. Matriz de pruebas del DCC para el pretratamiento por CFS.

Experimento	Variables codificadas		Variables reales	
	Dosis de coagulante	pH	Dosis de coagulante	pH
1	0	1.2671	600	12.8
2	1.2671	0	1,106	9
3	-1.2671	0	93	9
4	1	1	1,000	12
5	-1	1	200	12
6	0	0	600	9
7	0	0	600	9
8	0	0	600	9
9	-1	-1	200	6
10	1	-1	1,000	6
11	0	0	600	9
12	0	0	600	9
13	0	-1.2671	600	5.2

Como factores de respuesta se seleccionaron la remoción de turbiedad, color y DQO.

Antes de iniciar las pruebas por coagulación, el lixiviado fue acondicionado para ajustar los valores de pH necesarios para cada experimento realizado al azar, esto se llevó a cabo colocando el lixiviado en un recipiente con agitación lenta y adicionando volúmenes de $H_2SO_4[1M]$ o $NaOH[1M]$ dependiendo el valor de pH requerido.

Las pruebas se realizaron en un equipo de prueba de jarras *Stirrer Model 7790-400, Phipps & Bird*, empleando un volumen de 500 mL de muestra de lixiviado. (Ilustración 4.4)

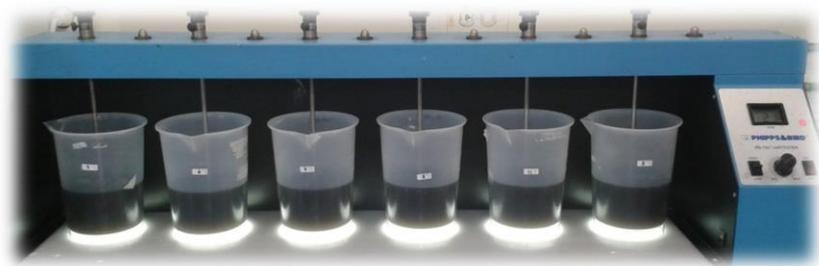


Ilustración 4.4 Equipo de prueba de Jarras empleado para el pretratamiento por CFS.

Los tiempos y velocidades de agitación (Ventura, 2011) se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Parámetros de operación para la etapa de CFS

Etapa	Tiempo (min)	Velocidad de agitación (rpm)
Coagulación	1	300
Floculación	5	60
	20	30
Sedimentación	60	0

Los resultados experimentales obtenidos fueron analizados con ayuda del paquete estadístico *Statgraphics*.

Las condiciones óptimas se estimaron con base en el modelo estadístico y en función de las variables estudiadas, se realizó una prueba y el efluente obtenido se caracterizó midiendo los siguientes parámetros: turbiedad, color aparente, color verdadero, COD, DQO, DBO₅, IB (Índice de biodegradabilidad (DBO₅/DQO)), NH₃-N y toxicidad.

4.2.2 Sistema biológico tipo lodos activados (LA)

En esta sección se aplicó como pretratamiento al lixiviado crudo un proceso biológico del tipo lodos activados.

Para llevar a cabo este proceso fue necesario adaptar 4 L de lodos, los cuales se colectaron en el sistema de lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria (Cerro del agua), la que actualmente cuenta con un sistema de tratamiento biológico.

El proceso de adaptación de los microorganismos de los lodos activados para degradar los compuestos de los lixiviados crudos a tratar por POA, consistió en:

- Preparar una dilución (1:10) de lixiviado y las soluciones de nutrientes (A, B, C y D) que se indican en el anexo C en la sección de acondicionamiento de lodos.
- Agregar 4 L de inóculo de lodos activados en una pecera de aprox. 20 o 25 L

- Adicionar y mezclar dos litros de la dilución (1:10) de lixiviado por cada litro de lodo activado, es decir a los 4 litros de inóculo se adicionaron 8 L de la dilución de lixiviado, obteniéndose un volumen final de 12 Litros.
- Incorporar los nutrientes de acuerdo con la cantidad de litros totales. (36 mL de sol. A, 12 mL sol. B, 12 mL sol. C, 12 mL sol. D y 12 mL sol. E).
- Airear de forma continua, garantizando un adecuado mezclado y abastecimiento de oxígeno para la reacción de degradación biológica aerobia.
- Colectar una muestra al tiempo cero y determinar la DQO del sobrenadante. Continuar el muestreo mínimo durante 4 horas y medir la DQO hasta alcanzar aproximadamente el 60 % de remoción del valor inicial de este parámetro.
- Suspender la aireación, para permitir la sedimentación de los lodos para extracción del sobrenadante.
- Repetir el ciclo 3 veces, alimentándose una nueva solución de lixiviado (1:10), después del tercer ciclo, repetir el procedimiento adicionando una nueva solución aumentando la concentración del lixiviado de forma gradual (ej. 2:10), volviéndose a repetir el ciclo 3 veces para cada cambio en la concentración hasta llegar a la concentración máxima que soportó el lodo, esto dependerá de la calidad del lixiviado.



(a)



(b)

Ilustración 4.5. Sistema biológico implementado con lodos activados (a) lixiviado crudo inicial y (b) lixiviado biodegradado después de 7 días.

El pretratamiento efectuado por lodos activados se inició cuando se alcanzaron las condiciones máximas de degradación y se continuó alimentando el lixiviado al sistema, considerando el tiempo y la concentración de alimentación identificados durante el acondicionamiento.

Se alimentó al sistema el lixiviado crudo y se dejó oxidar biológicamente durante 7 días. Al paso de estos días, se detuvo la aireación, se dejaron sedimentar los lodos por 30 minutos y se retiró el sobrenadante. Se alimentó el sistema de nuevo y se reinició el ciclo.

Al sobrenadante se le evaluaron los siguientes parámetros: turbiedad, color aparente y verdadero, COD, DQO, DBO₅, IB, NH₃-N y toxicidad.

4.3 Procesos de oxidación avanzada tipo Fenton

En el proceso tipo Fenton el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro por acción catalítica producen radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidantes que permiten la degradación química de compuestos recalcitrantes que contienen los lixiviados. Cuando el proceso se combina con luz solar se incrementa la velocidad de degradación y el porcentaje de oxidación de compuestos recalcitrantes.

Para esta etapa se consideraron tres sistemas de oxidación a evaluar para el tratamiento de lixiviados pretratados tanto por CFS como por LA

- Proceso tipo Fenton en fase homogénea sin luz.
- Proceso tipo Fenton en fase homogénea con luz
- Proceso tipo Fenton en fase heterogénea con luz

Las reacciones de oxidación se realizaron de manera independiente a cada uno de los efluentes obtenidos en los pretratamientos antes mencionados.

4.3.1 Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton homogéneo sin luz

En estas pruebas se emplearon como reactivos el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) marca *J.T. Baker* con una concentración aproximada del 30 %, (esta concentración se corroboró por el método iodométrico) y el cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) grado analítico *J.T. Baker*. Para ajustar el pH se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) [1M] y ácido sulfúrico (H_2SO_4) [1M].

Se empleó un sistema de agitación oscilatoria con la finalidad de mantener un mezclado constante y homogéneo, para lo cual se utilizó un agitador orbital *Barnstead Lab-line SHKE 2000* con una velocidad de 200 rpm. Se emplearon como reactores matraces Erlenmeyer de polimetilpentano (pmp) ya que son inertes a los agentes oxidantes, con tapa rosca y capacidad de 250 mL.

Al realizarse las reacciones en fase oscura fue necesario cubrir los reactores con papel aluminio para que no exista filtración de luz al sistema. Como se muestra en la Ilustración 4.6.



Ilustración 4.6. Sistema del proceso Fenton en fase homogénea.

Las condiciones de reacción empleadas en este trabajo fueron tomadas de los mejores resultados reportados por Primo *et al.*, (2008) para el tratamiento de lixiviados, y que se indican en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Condiciones de operación aplicadas al lixiviado pretratado para el proceso tipo Fenton sin luz

Condición	Valor
pH	3
[Fe ³⁺]	2000 mg/L
[H ₂ O ₂]	5000 mg/L
Tiempo	180 minutos
Volumen	200 mL por reactor

Se monitoreo el sistema, tomando muestras por intervalos de tiempo en los que evaluaron los siguientes parámetros: color y DQO.

Adicionalmente, a los lixiviados tratados se les determinaron los parámetros: turbiedad, color aparente, color verdadero, COD, DQO, DBO₅, IB, NH₃-N y toxicidad.

4.3.2 Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton homogéneo con luz

En estas pruebas se emplearon como reactivos los mismos que se indican en el apartado 4.3.1.

Se utilizó un equipo de simulación de luz solar *SUNTEST CPS+ marca Atlas* (Ilustración 4.7) con luz de arco de Xe filtrada. El equipo cuenta con control de temperatura en la cámara de irradiación, control de potencia irradiada en un intervalo de $I_{vis} = 250-750 \text{ W/m}^2$ y una longitud de onda de 300 y 800 nm. Para asegurar la homogeneidad de la reacción, en la parte inferior del simulador se colocó un agitador orbital *Barnstead Lab-line SHKE 2000* con una velocidad de 200 rpm.



Ilustración 4.7. Equipo de simulación solar.

Se emplearon como reactores cuatro matraces erlenmeyer de vidrio Pyrex® (vidrio borosilicatado) con una capacidad de 250 mL con la finalidad de emplear un material similar al que emplean los reactores solares a escala piloto e industrial en la plataforma solar de Almería(España), además de que presentan buenas cualidades ópticas y térmicas para uso en fotocátalisis solar.

Al igual que en el caso anterior, las condiciones de reacción empleadas en este trabajo se tomaron de los mejores resultados reportados por Primo *et al.*, (2008) para el tratamiento de lixiviados, y que se indican en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Condiciones óptimas para proceso tipo Fenton en fase homogénea con luz

Condición	Valor
pH	3
[Fe ³⁺]	2,000 mg/L
[H ₂ O ₂]	15,000 mg/L
Tiempo	180 minutos
Volumen	200 mL por reactor
I _{vis}	250-750 W/m ²

Se monitoreo el sistema, tomando muestras en diferentes intervalos de tiempo en las que midieron color y DQO.

Adicionalmente, se le evaluaron los siguientes parámetros: turbiedad, color aparente, color verdadero, COD, DQO, DBO₅, DBO₅/DQO, NH₃-N y toxicidad.

4.3.3 Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton heterogéneo con luz

En estas pruebas se empleó el mismo sistema experimental de reacción que en el apartado 4.3.2 simulador solar, el agitador y los reactores.

Se requirió para este sistema peróxido de hidrógeno (H₂O₂) marca *J.T. Baker* y como catalizador una escoria proveniente de una industria metalúrgica localizada al norte de México, la cual se obtuvo del proceso de Alto Horno utilizado en la producción de cobre. En la Tabla 4.8 se muestran las características fisicoquímicas de esa escoria.

Tabla 4.8. Características de la escoria, (Huanosta, 2009; Solís, 2014)

CARACTERÍSTICA	VALOR
Aspecto	Granular hasta polvo fino
Energía de activación (eV)	2.6
Área superficial (m ² /g)	0.7 ± 0.001
Volumen de poro (cm ³ /g)	3.78 x 10 ⁻² ± 2.5 x 10 ⁻⁵
Contenido Fe (% peso)	36.02
Contenido Cu (% peso)	1.41
Diámetro medio de poro (nm)	18.6
Tamaño de partícula (µm)	40-150
Contenido de elementos mayoritarios (como % de óxidos)	Fe ₂ O ₃ (55.82), SiO ₂ (26.26), Al ₂ O ₃ (4.84)

Se planteó un diseño de experimentos con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas, considerando los datos reportados por Solís, (2014) como punto de partida.

Bajo las condiciones óptimas obtenidas en el diseño de experimentos se monitoreo el sistema, tomando muestras por intervalos de tiempo en los que se midió el color y la DQO. A final de la reacción se analizaron los siguientes parámetros: turbiedad, color aparente, color verdadero, COD, DQO, DBO₅, IB, NH₃-N y toxicidad.

4.3.3.1 Diseño de experimentos

En estas pruebas se empleó un diseño de experimento de tipo central compuesto (DCC) (Ver anexo B) con la finalidad de obtener las mejores condiciones de tratamiento, en donde se evaluaron las siguientes variables: dosis de H₂O₂ y dosis de escoria.

En la Tabla 4.9 se muestran los cinco niveles con valores codificados y reales para las variables antes mencionadas.

Tabla 4.9. Factores considerados para el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton heterogéneo con luz.

Niveles Codificados	-1.2671	-1	0	1	1.2671
Dosis de escoria (mg/L)	1,732	2,000	3,000	4,000	4,267
Dosis del H ₂ O ₂ (mg/L)	1,931	3,000	7,000	11,000	12,068

De acuerdo con el diseño de experimentos se realizaron 13 pruebas, considerando 5 réplicas en el punto central. Obteniéndose la siguiente matriz experimental, empleando el programa estadístico Statgraphics.

Tabla 4.10. Matriz de pruebas del DCC para la reacción tipo Fenton heterogéneo con luz.

Experimento	Variables codificadas		Variables reales	
	Dosis de escoria	Dosis de H ₂ O ₂	Dosis de escoria (mg/L)	Dosis de H ₂ O ₂ (mg/L)
1	-1	1	2,000	11,000
2	1	-1	4,000	3,000
3	-1.2671	0	1,732	7,000
4	0	0	3,000	7,000
5	0	0	3,000	7,000
6	1	1	4,000	11,000
7	0	0	3,000	7,000
8	1.2671	0	4,267	7,000
9	0	0	3,000	7,000
10	0	0	3,000	7,000
11	-1	-1	2,000	3,000
12	0	1.2671	3,000	12,068
13	0	-1.2671	3,000	1,931

Como factores de respuesta se evaluó la remoción de color y DQO.

5. RESULTADOS Y SU ANALISIS

5.1 Caracterización del lixiviado crudo

Se realizaron dos muestreos en diferentes épocas del año en el RS de Tlalnepantla, los valores promedio de las características fisicoquímicas del lixiviado empleado para este estudio se indican en la tabla 5.1

Tabla 5.1 Caracterización del lixiviado crudo (n= 3)

Parámetro	Temporada de lluvia	Temporada de estiaje
pH	7.75 ± 0.02	8.3 ± 0
Turbiedad (UNT)	498.73 ± 6.53	568.8 ± 5.9
Color aparente (uPtCo)	3,636.67 ± 197.32	5,950 ± 50
Color real (uPtCo)	2,050 ± 147.99	4,233.3 ± 57.7
ST (mg/L)	11,709.33 ± 28.73	22,904 ± 1410.8
SST (mg/L)	351.11 ± 32.89	388.7 ± 3.1
Sólidos Sedimentables (ml/L)	N.D	N.D
DQO (mg/L)	9,184.19 ± 646.72	15,350 ± 89.6
DBO₅ (mg/L)	4,808.33 ± 229.87	9,180 ± 789
DBO₅/DQO (IB)	0.523	0.598
Conductividad (mS/cm)	31.1 ± 0	32.2 ± 0.3
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	2,290 ± 174.35	3,450 ± 282

N.D = No detectable

El lixiviado obtenido del RS mostró un color verdoso muy oscuro con tendencia a negro (Ilustración 5.1), esta coloración puede ser ocasionada por diversos compuestos de tipo orgánico e inorgánico. Dentro de la composición orgánica se encuentran compuestos biodegradables y recalcitrantes, y en el caso de la materia inorgánica esta puede estar constituida por metales pesados y sales.

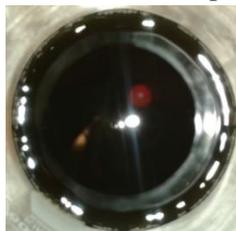


Ilustración 5.1. Coloración lixiviado crudo.

Báez, *et al.* (2009) reporta una caracterización del lixiviado del RS del mismo sitio, en el que muestra la existencia de diversas especies metálicas tal como se muestra en la Tabla 5.2 ya que en el presente trabajo no se determinaron. También se observa que existen cambios en algunos valores de los parámetros, esto a causa del proceso natural de estabilización que se lleva a cabo en el RS.

Tabla 5.2 Caracterización del lixiviado crudo del RS de Tlalnepantla (Báez, 2009)

Parámetros	Primer muestreo	Segundo muestreo	unidades
pH	9.10	8.91	
SST	617.66	832	mg/L
DQO	14400	12800	mg/L
Conductividad	24.106	15.725	mS/cm
Plomo	10.743	1.735	mg/L
Zinc	0.74	0.615	mg/L
Cobre	1.4	0.235	mg/L
Hierro	0.976	1.15	mg/L
Manganeso	3.48	0.68	mg/L

Los valores altos de conductividad eléctrica se atribuyen a la existencia de una gran cantidad de iones en solución, la presencia de metales pesados (hierro, plomo, cobre, zinc, mercurio, entre otros) y sales (carbonatos de calcio, sodio, magnesio, entre otras).

El pH del lixiviado, es casi neutro con una ligera tendencia a la alcalinidad, debido principalmente a los iones bicarbonatos (HCO_3^-), que se encuentran en el medio. En este caso el valor de pH del lixiviado crudo es de 7.75 en época de lluvia y de 8.3 en época de estiaje.

Los principales parámetros tomados en cuenta para la selección del tratamiento adecuado del lixiviado son: pH, DQO, DBO₅, IB y NH₃-N.

Para conocer el grado de estabilización del lixiviado crudo se deben analizar prioritariamente los parámetros que están relacionados con la materia orgánica como son DBO₅, COD y DQO.

La relación DBO₅/DQO es el índice de biodegradabilidad (IB) de la materia orgánica contenida en el lixiviado, cada tipo de lixiviado muestra diferentes valores de IB, un $\text{IB} > 0.3$ es muy biodegradable, $0.1 < \text{IB} < 0.3$ es moderadamente biodegradable y $\text{IB} < 0.1$ es poco biodegradable.

Como puede observarse en la Tabla 5.1, el IB del lixiviado es de 0.523 en temporada de lluvias y 0.598 en temporada de estiaje, con base en el IB, se puede indicar que el lixiviado de RS empleado en este estudio es biodegradable.

De acuerdo con lo reportado en la literatura se ha encontrado un alto contenido de nitrógeno en los lixiviados de RS, principalmente en forma de amoníaco a causa de la degradación de los residuos, principalmente proteínas. El contenido de nitrógeno amoniacal es considerado uno de los principales factores que incrementa la toxicidad aportando un 58% de la toxicidad total del lixiviado (Osada et al., 2011). Generalmente la concentración de nitrógeno amoniacal oscila en un intervalo de concentración de 30-3000 mg/L aunque en ocasiones puede incrementarse este valor. En este estudio en época de lluvias se determinó un valor de nitrógeno amoniacal de 2,290 mg/L, mientras que en época de estiaje se registró un valor máximo de 3,450 mg/L. Estos valores difieren entre sí debido a la disminución de la concentración causada por la dilución que se efectúa en época de lluvias y durante época de estiaje aumenta la concentración debido a la evapotranspiración. Otros factores que

aumentan la toxicidad con la concentración de metales pesados y compuestos orgánicos (hidrocarburos, solventes, plaguicidas, entre otros).

Se realizó una prueba de toxicidad al lixiviado crudo por medio del equipo Hach lumistox® empleando la bacteria *Vibrio Fisheri*, obteniéndose el siguiente gráfico (Ilustración 5.2).

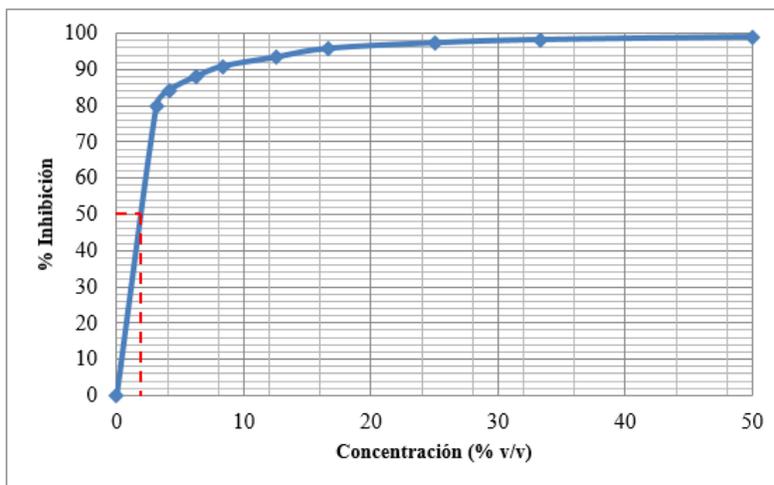


Ilustración 5.2 Toxicidad del lixiviado crudo.

Se puede observar que la toxicidad presentada por el lixiviado es alta, ya que a una concentración menor al 5% v/v se muestra una inhibición superior al 80% en el crecimiento de la bacteria *Vibrio Fisheri*, esto se representa como EC_{50} con un valor de 3.125 indicado mediante la línea roja.

Cotman (2010) muestra que la toxicidad aumenta conforme se estabiliza el lixiviado en el RS. Por ejemplo, un lixiviado joven mostró un 57.7 % de inhibición, mientras que en un lixiviado maduro se observó una alta toxicidad que superó los límites de detección y al combinar las muestras encontró un 64.2% de inhibición. En este mismo estudio, observó que el nitrógeno amoniacal es uno de los factores que incrementa la toxicidad, encontrando valores de 388, 1,445 y 597 mg/L para un lixiviado joven, un maduro y la mezcla respectivamente.

Como se puede observar, este tipo de líquido contaminante es altamente tóxico y los valores de sus parámetros se encuentran por arriba de los límites permitidos reportados en la normatividad internacional para la descarga de lixiviados a cuerpos de agua, razón por la cual es importante aplicar un tratamiento que permita un manejo ambientalmente seguro.

5.2 Pretratamientos

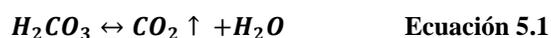
De acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización del lixiviado, fueron seleccionados dos pretratamientos con la finalidad de obtener las condiciones adecuadas para realizar el tratamiento por los procesos de oxidación avanzada tipo Fenton homogéneo y heterogéneo.

5.2.1 Coagulación- floculación-sedimentación (CFS)

La finalidad de emplear este proceso como pretratamiento fue principalmente la remoción de turbiedad y color, debido a que se desea un efluente con las características adecuadas para el posterior tratamiento tipo Fenton.

Para este pretratamiento fue necesario realizar ajustes de pH, encontrándose que al disminuir el valor de pH (cerca del valor de 5.2), se observaba una intensa formación de espuma, que puede deberse principalmente a la formación de CO_2 que se está liberando del lixiviado. Durante la acidificación del lixiviado, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la izquierda para formar en una primera etapa ácido carbónico (H_2CO_3). A medida que avanza la acidificación, el ácido carbónico es transformado en CO_2 , lo que explica la intensa formación de espuma al llegar a valores de $\text{pH} < 6$.

Se plantea de acuerdo a la siguiente reacción (Ecuación 5.1).



Por otra parte, durante la adición de NaOH [1M] para elevar el valor de pH, en valores cercanos a $\text{pH} = 12$ se observó la formación de algunos precipitados presumiblemente de metales.

Adicionalmente al olor característico del lixiviado se percibía un olor similar al del amoníaco y se puede atribuir a que en pH básicos predomina este compuesto en lugar del ion amonio el cual predomina a pH ácidos, como se observa en la ecuación 5.2.



En la tabla 5.3 se muestran los porcentajes de remoción de turbiedad, color y DQO obtenidos para cada una de las pruebas realizadas del diseño de experimentos.

Tabla 5.3 Resultados experimentales del DCC para el pretratamiento del lixiviado por coagulación-floculación-sedimentación

Experimento	Variables reales		% remoción		
	pH	Dosis (mg/L)	Turbiedad	Color	DQO
1	9	600	60.8	12.2	19.3
2	9	1106.84	59.4	7.1	19
3	6	1000	65.5	53.9	33.6
4	12	200	93.7	87	47.6
5	12.8	600	93.3	78.7	44
6	9	600	59.6	14.2	20.1
7	9	600	60.6	16.5	20.9
8	9	93.16	58.3	0.8	20.7
9	9	600	60.2	18.1	19.5
10	6	200	54.6	26	28.2
11	12	1000	93.2	83.1	45.1
12	9	600	60.8	15	20.4
13	5.2	600	80	85	43.1

Los mejores rendimientos para la remoción de turbiedad y color se alcanzaron en los experimentos 4, 5, 11 y 13. En el caso de DQO, los porcentajes de remoción fueron muy bajos encontrándose que en el experimento 4 existe una remoción máxima del 47%.

El valor de pH se mantiene constante para cada experimento, es decir no existió cambio significativo al inicio y al final del tratamiento. Esto se puede atribuir básicamente a los iones de alta carga (5^+ a 7^+) que contiene este tipo de coagulante prepolimerizado.

Se realizó un análisis estadístico empleando el programa Statgraphics, para determinar la validez de los resultados mediante la aplicación de un análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés), con un intervalo de confianza del 95% y considerando los factores que afectan significativamente el desempeño del proceso de CFS. Además se desarrollaron los modelos estadísticos que describen el comportamiento de los parámetros de respuesta y la optimización en función de las variables significativas.

A continuación se muestra la tabla de ANOVA (Tabla 5.4) que presenta los efectos significativos de las variables experimentales en forma individual y sus combinaciones sobre los factores de respuesta (turbiedad, color y DQO). Los valores de P menores a 0.05 son aquellos que tienen algún efecto significativo, considerando un intervalo de confianza del 95%.

Los datos obtenidos se ajustan a los modelos estadísticos con un valor de R^2 cercano al 90%.

Tabla 5.4 Análisis de varianza para el DCC del pretratamiento de CFS

Análisis de Varianza			
Factor / Combinación	Valor-P		
	Turbiedad	Color	DQO
A : pH	0.0012	0.0679	0.0266
B : Dosis de coagulante	0.4815	0.4292	0.9499
AA	0.0004	0.0002	0.0001
AB	0.3669	0.2996	0.3851
BB	0.8152	0.6914	0.516
R²	90.95	89.67	92.14

De acuerdo con lo obtenido en el análisis ANOVA, en el caso de la turbiedad y la DQO las variables experimentales de influencia significativa fueron el pH y la doble interacción que existe entre sí mismo (pH-pH). Para el color se tiene como variable de influencia significativa la interacción pH-pH.

En contraste con lo esperado para este tipo de sistemas, la dosis de coagulante no tiene un efecto significativo en el sistema debido a que puede encontrarse sub dosificado, ya que se han reportado dosis para otros coagulantes de tipo polímero inorgánico como el policloruro de aluminio con dosis que pueden llegar hasta 2000mg/L.

La Ilustración 5.3 muestra los diagramas de Pareto para turbiedad, color y DQO, en el que se puede distinguir de manera gráfica las variables que son significativas a un 95% de confianza.

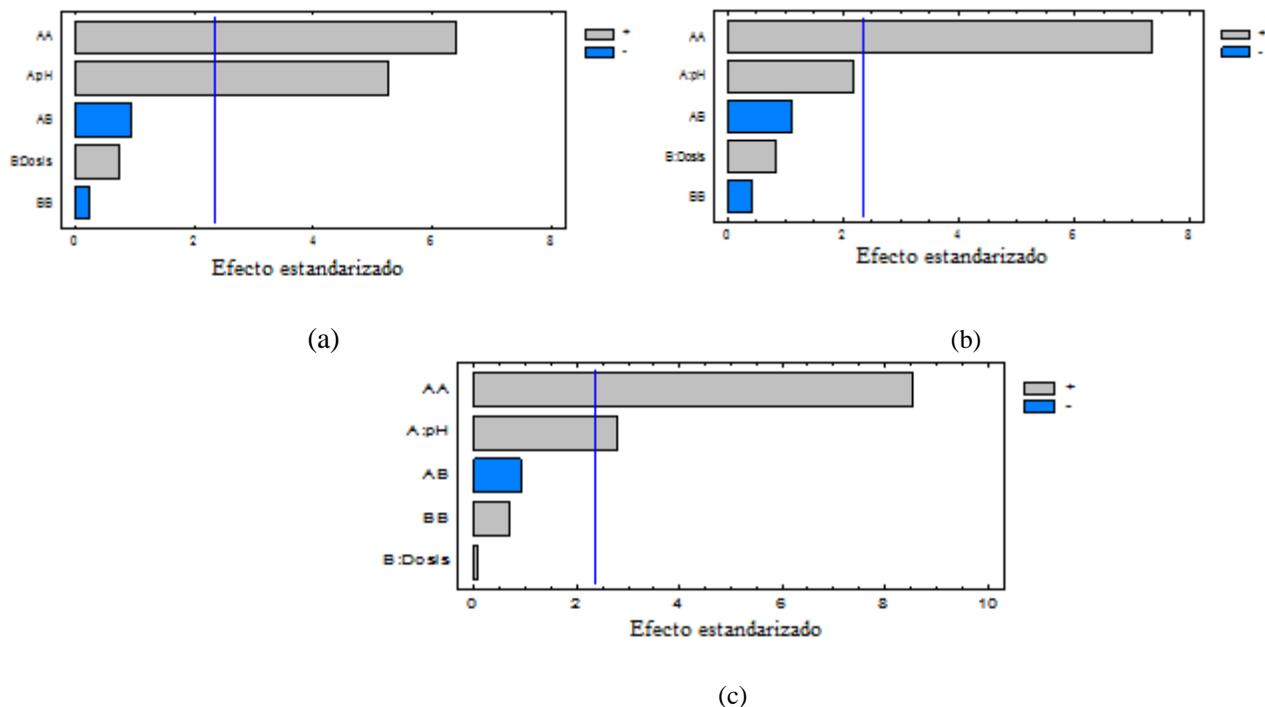


Ilustración 5.3 Diagrama de Pareto para (a) turbiedad, (b) color y (c) DQO

A continuación se indican los modelos estadísticos simplificados obtenidos por el programa de *Statgraphics*, para cada uno de los parámetros de respuesta.

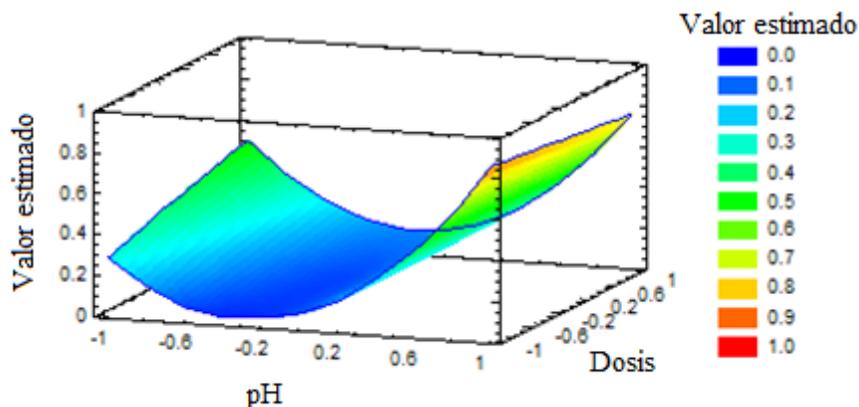
$$\text{Turbiedad} = 60.32 + 11.60 (\text{pH}) + 16.68 (\text{pH})^2 \quad \text{Ecuación 5.3}$$

$$\text{Color} = 14.23 + 45.93 (\text{pH})^2 \quad \text{Ecuación 5.4}$$

$$\text{DQO} = 19.73 + 4.44 (\text{pH}) + 16.04 (\text{pH})^2 \quad \text{Ecuación 5.5}$$

El proceso de CFS como pretratamiento en este trabajo se emplea con la finalidad de remover la turbiedad y el color, para favorecer a los POA's tipo Fenton que se aplicaron posteriormente, para lo cual fue necesario realizar una optimización múltiple, es decir, un cálculo para obtener las condiciones adecuadas que permitan minimizar el valor residual de ambos parámetros de manera simultánea, esto se hizo con ayuda del programa estadístico *Statgraphics*.

Cuando se realiza la optimización múltiple se desea que el valor máximo estimado sea 1, en el cual se esperaría obtener el 100% de remoción de turbiedad, color y DQO. De acuerdo con el programa estadístico empleado para el presente trabajo se obtuvo el diagrama de superficie que se muestra en la Ilustración 5.4.



Nota: Valor estimado es el dato calculado por medio del modelo estadístico correspondiente al DCC obtenido a través del paquete estadístico Statgraphics.

Ilustración 5.4. Diagrama de superficie de respuesta para la optimización múltiple de factores del proceso de CFS

Las condiciones óptimas calculadas con los modelos estadísticos se indican en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Valores óptimos calculados para la máxima remoción de color, turbiedad y DQO mediante el proceso CFS

Factor	valor óptimo codificado	valor óptimo real
Dosis de coagulante	0.222	688.9
pH	1.227	12.7

En la Ilustración 5.5 se muestra el diagrama de contornos de la superficie de respuesta, donde el punto indica la ubicación de las condiciones óptimas.

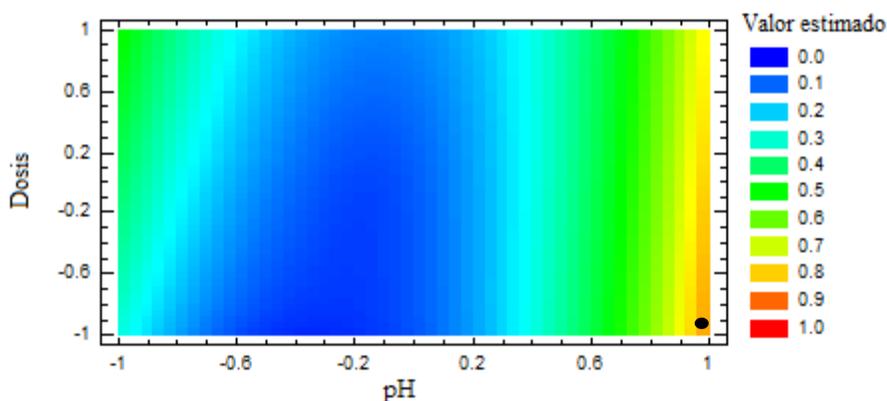


Ilustración 5.5. Diagrama de contornos de la superficie de respuesta para la optimización múltiple de factores del proceso CFS

Bajo estas condiciones y de acuerdo al cálculo realizado por el programa Statgraphics, se calcularon los valores de remoción para los parámetros de turbiedad, color y DQO de 94, 90 y 48 %, respectivamente.

Al final del pretratamiento de CFS, se realizó una prueba bajo las condiciones de pH y dosis de coagulante obtenidas al realizar la optimización múltiple, se extrajo el sobrenadante, se ajustó el pH = 7.

Posteriormente se realizó una caracterización al efluente resultante de este proceso, considerando algunos de los parámetros evaluados para el lixiviado crudo, obteniéndose la información mostrada en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Caracterización del lixiviado pretratado por CFS (n=3)

Parámetro	\bar{X}
pH	7 ± 0.12
Turbiedad (UNT)	43.5 ± 1.55
Color aparente (uPtCo)	$1,290 \pm 11.55$
Color real (uPtCo)	$1,070 \pm 5.77$
COD (mg/L)	5,025
DQO (mg/L)	$12,134.6 \pm 197.3$
DBO₅ (mg/L)	$4,806.7 \pm 324$
IB (DBO₅/DQO)	0.396
Conductividad (mS/cm)	25 ± 0.3
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	$1,425 \pm 0.2$

Como se observa en la tabla 5.6, el proceso CFS favoreció la remoción de cada uno de los parámetros. En particular, la turbiedad y el color alcanzaron los valores más altos en porcentaje de remoción de 92 y 78% respectivamente. También se observó un 17 % de remoción de COD, un 20 % de DQO y un 58 % de nitrógeno amoniacal con respecto a los valores del lixiviado crudo. Se redujo la conductividad eléctrica de 32.2 a 25 mS/cm.

Como se observa en este proceso se disminuyó el IB en un 33.77%. No obstante el efluente presenta un valor de IB = 0.396, por lo que este efluente aún se considera biodegradable

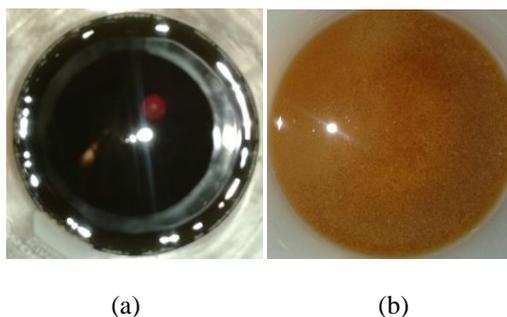


Ilustración 5.6. (a) Lixiviado crudo (b) Efluente obtenido del proceso de CFS

Como se observa en la Ilustración 5.6, se comparan las fotografías del lixiviado crudo y del lixiviado pretratado por el proceso de CFS y es notable un cambio en la coloración de negro a marrón.

5.2.2 Sistema de lodos activados (LA)

En este pretratamiento se buscó inicialmente adaptar los microorganismos para degradar los lixiviados de RS de acuerdo con la metodología mencionada en el apartado 4.2.2, hasta obtener la concentración máxima de lixiviados aceptada por los microorganismos; para poder realizar esto se monitoreó el tiempo en que alcanzaban al menos una degradación del 60 por ciento de DQO, por medio de muestras tomadas al sobrenadante. Con base en los resultados del monitoreo, el tiempo de residencia para alcanzar este porcentaje de degradación fue de 7 días.

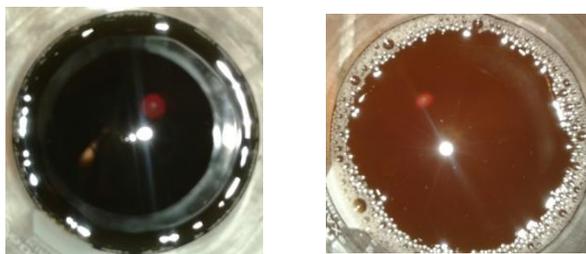
A partir del momento en que los microorganismos quedaron adaptados al lixiviado, se introdujo lixiviado al 100% en el sistema, dejándose el tiempo calculado en el acondicionamiento y se monitoreó el valor de DQO. Al final del tratamiento se realizó una caracterización al efluente obtenido. La Tabla 5.7 muestra los valores de los parámetros evaluados.

Tabla 5.7. Caracterización del lixiviado pretratado por el sistema de lodos activados (n=3).

Parámetro	\bar{X}
pH	10 ± 0.06
Turbiedad (UNT)	72 ± 7.3
Color aparente (uPtCo)	3,860 ± 10.4
Color real (uPtCo)	3,670 ± 9.2
COD (mg/L)	1,907
DQO (mg/L)	7,087.8 ± 267.47
DBO₅ (mg/L)	479 ± 35
DBO₅/DQO	0.068
Conductividad (mS/cm)	30.2 ± 0.02
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	205 ± 0.02

El sistema favoreció la remoción de turbiedad, color y nitrógeno amoniacal con valores de 87, 35 y 94 % respectivamente. Se observa una disminución de COD con un 68% y DQO con 53%. La conductividad eléctrica disminuye de 32.2 a 30.2 mS/cm. Como se observa, en este proceso se disminuyó el IB en un 88.62% alcanzando un valor de 0.068, con tal valor se considera que el efluente es no biodegradable.

Después del pretratamiento, el lixiviado presentó una coloración marrón como se muestra en la Ilustración 5.7.



(a)

(b)

Ilustración 5.7. (a) Lixiviado crudo (b) Efluente obtenido del proceso de LA

A continuación se muestra en la Tabla 5.8 un cuadro comparativo entre ambos pretratamientos con los valores obtenidos de porcentajes de remoción de algunos parámetros evaluados.

Tabla 5.8. Comparación de las características fisicoquímicas y porcentajes de remoción de los efluentes obtenidos en los pretratamientos de CFS y LA.

Parámetro	% Remoción	
	CFS	LA
Turbiedad	92.35	87.34
Color aparente	78.31	35.12
Color real	74.72	13.3
DQO	20.94	53.82
COD	17.42	68.66
Nitrógeno amoniacal	58.69	94.05
IB	33.77	88.62

Se puede observar que ambos procesos son adecuados para remover eficientemente algunos parámetros, en el caso de CFS se removió principalmente la turbiedad y el color, mientras que para LA se reducen primordialmente los valores de COD, DQO y N-amoniacal.

Por otro lado disminuye el IB para LA a causa de la disminución de la materia orgánica biodegradable oxidada por los microorganismos, lo que permite que prevalezca los compuestos recalcitrantes.

Al igual que en el lixiviado crudo, se realizó el análisis de toxicidad de los dos efluentes obtenidos en cada uno de los pretratamientos. En el siguiente gráfico se muestran los resultados obtenidos en cada uno de ellos.

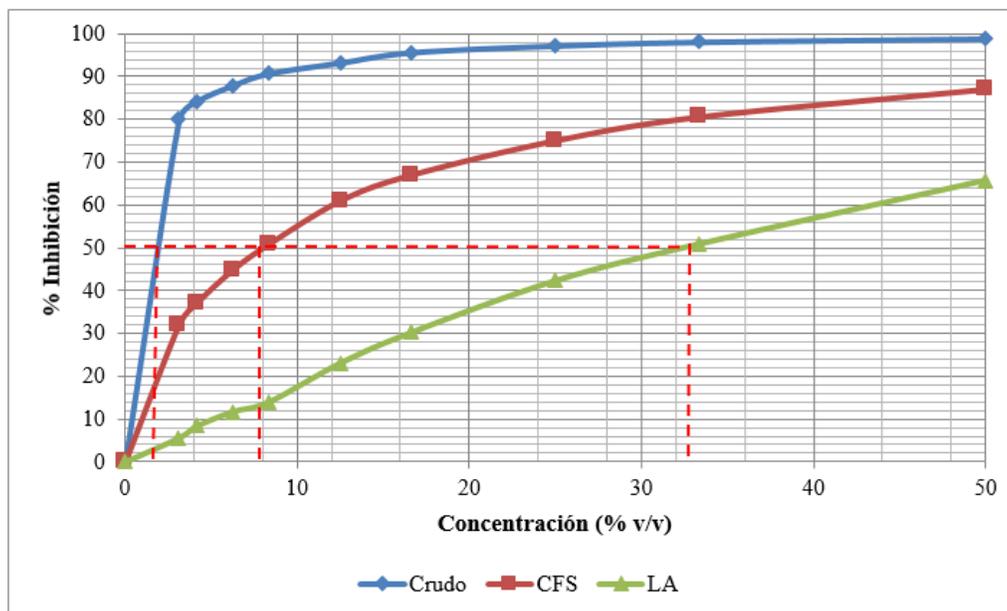


Ilustración 5.8. Gráfico comparativo de toxicidad entre el lixiviado crudo y los efluentes de los dos Pretratamientos empleando la bacteria *Vibrio Fisher*.

Como se mencionó, el lixiviado crudo muestra una alta toxicidad desde bajas concentraciones. En el caso del efluente obtenido por el proceso de CFS se observa una disminución en la toxicidad, mostrando un valor de $EC_{50} = 7.484$. Lo anterior puede deberse a que con este proceso se favorece la remoción de metales pesados. Los metales pesados también juegan un papel importante en el efecto tóxico de los lixiviados de RS. (Cotman, *et al.*, 2010)

Por otra parte el efluente resultante del proceso de LA mostró un valor de $EC_{50} = 32.01$, lo que conlleva una disminución de la toxicidad más importante respecto al proceso de CFS; el proceso LA favorece la remoción de compuestos orgánicos biodegradables y de nitrógeno. Se ha reportado que el nitrógeno amoniacal es uno de los principales factores que incrementan la toxicidad en los lixiviados de RS. (Cotman. *et al.*, 2010).

5.3 Procesos de oxidación avanzada tipo Fenton

En esta etapa se desarrollaron tres diferentes sistemas de oxidación tipo Fenton empleando los dos efluentes obtenidos en la etapa de pretratamiento. A continuación se indican los resultados obtenidos en cada sistema.

5.3.1 Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton homogéneo sin luz (TFH)

Para esta sección se emplearon los dos efluentes obtenidos de los pretratamientos, a los cuales se les hizo un tratamiento por un proceso tipo Fenton utilizando Fe^{3+} y H_2O_2 en ausencia de luz. Encontrándose los siguientes valores para cada uno de los parámetros evaluados al final del tratamiento.

Tabla 5.9. Cuadro comparativo de los efluentes producidos por el proceso tipo Fenton sin luz (TFH)

Parámetro	Efluente oxidado por TFH y pretratado por			
	CFS		LA	
	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	7	7	10	7
Turbiedad (UNT)	43.5	14.7	72	14.21
Color aparente (uPtCo)	1,290	300	3,860	1,480
Color real (uPtCo)	1,070	220	3,670	760
COD (mg/L)	5,025	4,023	1,907	1,401
DQO (mg/L)	12,134.6	6,773.1	7,087.8	1,973.1
DBO₅ (mg/L)	4,806.7	4,675	479	858
IB	0.396	0.690	0.068	0.435
Conductividad (mS/cm)	25	33.9	30.2	40
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	1425	850	205	108

Se observan cambios en los valores de los parámetros evaluados, en algunos de ellos es notable que existe una remoción. En la siguiente gráfica (Ilustración 5.9) se indican los porcentajes de remoción alcanzados para los parámetros de color aparente y real, COD, DQO y nitrógeno amoniacal, tomando como concentraciones iniciales las obtenidas en cada efluente pretratado

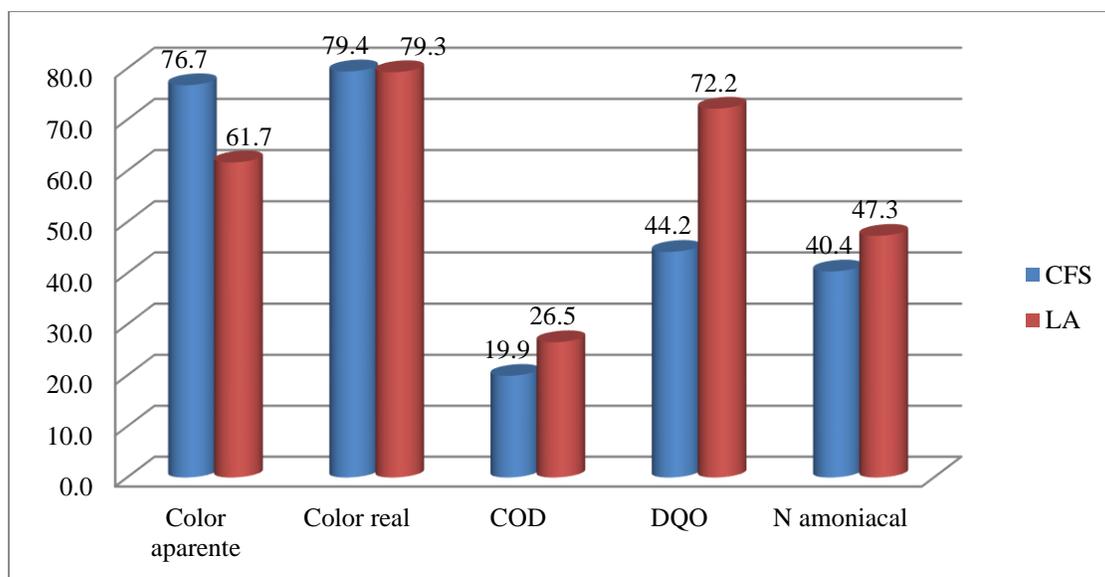


Ilustración 5.9. Porcentajes de remoción alcanzados por el proceso TFH en lixiviados pretratados por CFS y LA

El proceso tipo Fenton muestra ventajas en la remoción de compuestos orgánicos de tipo recalcitrante esto se observa en la disminución de COD y DQO, y de acuerdo al gráfico de la Ilustración 5.9, es favorecido por el pretratamiento de LA.

Existe una mayor remoción en el efluente obtenido por el sistema de LA que por el proceso de CFS, debido a que en el primero se eliminó la materia orgánica biodegradable a causa de la oxidación efectuada por los microorganismos dejando sólo la materia orgánica difícil de degradar.

Como se reporta en el literatura, el proceso tipo Fenton es adecuado para oxidar compuestos orgánicos recalcitrantes convirtiéndolos en compuestos biodegradables, en este caso se ha incrementado el valor de DBO₅ y el IB de 479 a 858 mg/L y 0.068 a 0.435 respectivamente.

Adicionalmente se realizaron pruebas de toxicidad empleando la bacteria *Vibrio Fisheri*.

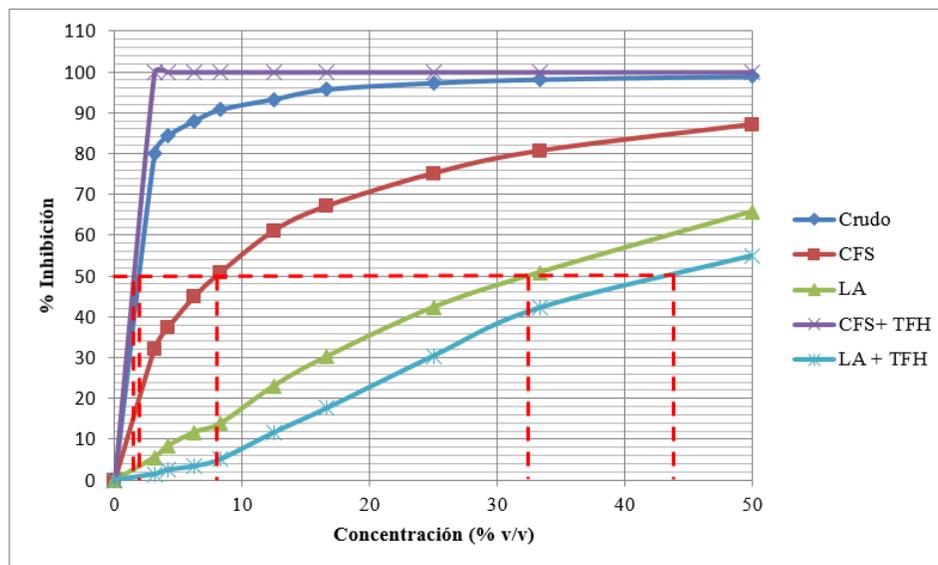


Ilustración 5.10. Gráfico comparativo de toxicidad entre el lixiviado crudo, los efluentes de los dos pretratamientos y los efluentes del tratamiento por TFH.

En el sistema de CFS + TFH se observa que la toxicidad se incrementa de manera significativa tomando como punto de referencia al lixiviado crudo, mostrando valores de toxicidad superiores al 99% desde concentraciones muy bajas; esto puede ser debido a que los subproductos de reacción generados en el TFH presentan características más tóxicas que a los componentes presentes inicialmente el lixiviado pretratado por CFS. Se observa en la Ilustración 5.10 que este efluente es más tóxico que el efluente oxidado y pretratado por LA.

Por otra parte, se obtuvo una disminución de la toxicidad en el sistema LA + TFH, con un valor de $EC_{50} = 43.42$, es decir, para que exista un 50 por ciento de inhibición se requiere una concentración de 43.42 por ciento en volumen. A diferencia del sistema CFS + TFH, en el sistema LA + TFH favoreció la oxidación de algunos compuestos orgánicos de tipo recalcitrante, lo cual se ve reflejado en la reducción de la toxicidad.

5.3.2 Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton homogéneo con luz (FFH)

De igual manera en esta sección se emplearon los dos efluentes obtenidos de los pretratamientos de CFS y LA, a los cuales se les realizó un proceso de oxidación tipo Fenton utilizando Fe^{3+} , H_2O_2 y luz solar producida por el equipo de simulación *SUNTEST CPS+ marca Atlas*. La Tabla 5.10 muestra los valores de los parámetros evaluados en cada sistema después de 3 horas de reacción.

Tabla 5.10. Cuadro comparativo de los efluentes resultantes por el proceso tipo Fenton con luz

Parámetro	Efluente oxidado por FFH y pretratado por			
	CFS		LA	
	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	7	7	10	7
Turbiedad (UNT)	43.5	13.8	72	6.5
Color aparente (uPtCo)	1,290	150	3,860	670
Color real (uPtCo)	1,070	100	3,670	340
COD (mg/L)	5,025	2765	1,907	888.8
DQO (mg/L)	12,134.6	3940.3	7,087.8	963.3
DBO ₅ (mg/L)	4,806.7	1690	479	731.5
IB	0.396	0.429	0.068	0.759
Conductividad (mS/cm)	25	34.4	30.2	43.2
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	1425	995	205	139.5

Es notable la disminución que existe en los valores de algunos parámetros evaluados como son: el color real y aparente, COD, DQO y nitrógeno amoniacal. En el siguiente gráfico (Ilustración 5.11) se indica los porcentajes de remoción tomando como concentraciones iniciales las obtenidas en cada pretratamiento.

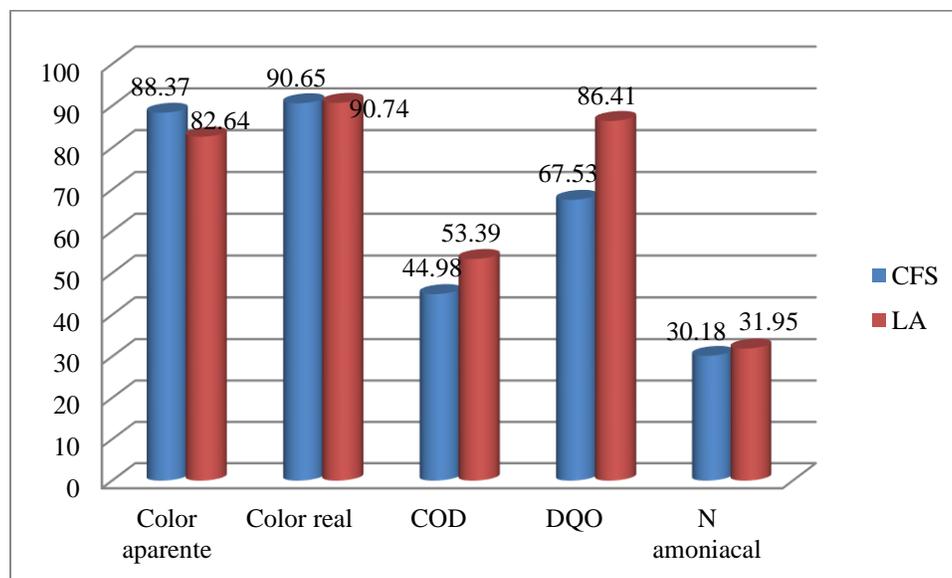


Ilustración 5.11. Porcentajes de remoción alcanzados por el proceso FFH en lixiviados pretratados por CFS y LA.

Se observa que el proceso tipo Fenton con luz solar, muestra mayores porcentajes de remoción de COD, DQO y N amoniacal en el efluente pretratado por LA que en el efluente pretratado por CFS, debido al contenido de materia orgánica presente en el efluente resultante de la oxidación biológica, el cual es menor y favorece la existencia primordialmente de compuestos con características recalcitrantes.

De acuerdo a lo reportado en la literatura el proceso FFH ha mostrado ser una alternativa eficiente para la remoción de compuestos orgánicos con características recalcitrantes presentes en lixiviados (Vedrenne, *et al.*, 2012).

En el sistema LA + FFH se incrementó el IB (relación DBO₅/DQO) de 0.068 a 0.759, lo que indica que la materia orgánica recalcitrante se oxidó a compuestos más biodegradables. Mientras que en el sistema CFS + FFH, el aumento en el IB fue de 0.396 a 0.429. Por lo tanto, los efluentes generados con ambos sistemas (LA + FFH y CFS + FFH) se consideran biodegradables.

Los resultados de las pruebas de toxicidad de los efluentes obtenidos en cada sistema se muestran en la ilustración 5.12.

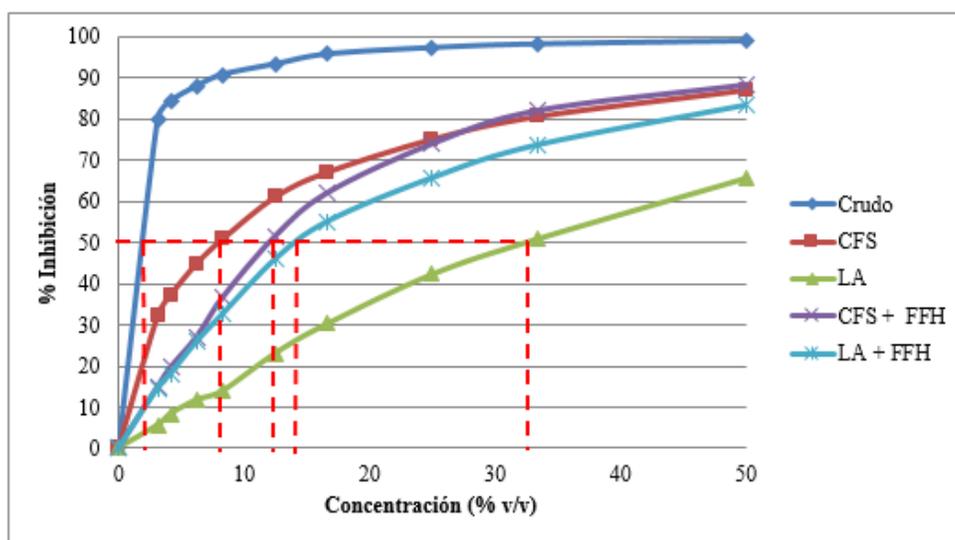


Ilustración 5.12. Gráfico comparativo de toxicidad entre el lixiviado crudo, los efluentes de los dos pretratamientos y los efluentes del tratamiento por FFH.

Como se observa en la ilustración 5.12, la toxicidad mostrada por el efluente del sistema CFS + FFH y el CFS presentan los valores de EC₅₀ = 11.346 y 7.484 respectivamente. Aunque cabe señalar que a medida que se incrementa la concentración del lixiviado tratado con el sistema CFS + FFH, la toxicidad comienza a ser muy similar a la observada en el efluente de CFS.

Por otra parte, se observa que el efluente de LA es menos tóxico que el sistema de LA + FFH con valores de EC₅₀ = 32.01 y 14.199, respectivamente. Este incremento en la toxicidad puede ser ocasionado por la generación de intermediarios o subproductos de reacción más tóxicos.

Por ejemplo uno los compuestos orgánicos con características tóxicas presente en los lixiviados es el fenol, el cual cuenta con un valor de EC₅₀ de 317mg/kg en pruebas orales de toxicidad aguda en ratas, el cual al ser tratado por el proceso de Fenton ha mostrado generar sub productos en una primera

oxidación más tóxicos. Los subproductos son hidroquinona y catecol, los cuales han mostrado valores de EC₅₀ en pruebas orales de toxicidad aguda en ratas de 320 y 3890 mg/Kg respectivamente.

Los productos aromáticos de la primera oxidación del fenol han demostrado tener una biodegradabilidad igual o menor que la solución original de fenol. (Huanosta, 2009).

5.3.3 Proceso de oxidación avanzada tipo Fenton heterogéneo con luz (FFHe)

La tabla siguiente muestra los resultados obtenidos para cada experimento del DCC empleado en esta etapa.

Tabla 5.11. Resultados experimentales del DCC para el tratamiento por FFHe

Experimento	Valores reales		% remoción	
	Escoria	Peróxido	Color	DQO
1	2,000	11,000	47.80	37.62
2	4,000	3,000	19.90	47.20
3	1,732	7,000	34.37	36.91
4	3,000	7,000	34.37	38.68
5	3,000	7,000	23.51	26.97
6	4,000	11,000	34.37	9.94
7	3,000	7,000	21.71	26.62
8	4,267	7,000	12.40	25.55
9	3,000	7,000	17.05	25.55
10	3,000	7,000	37.21	29.81
11	2,000	3,000	19.64	38.68
12	3,000	12,068	49.87	20.23
13	3,000	1,931	8.79	42.59

Como se observa en la matriz anterior, existen valores máximos de remoción para color y DQO en diferentes experimentos, en la Ilustración 5.13 se puede apreciar esto.

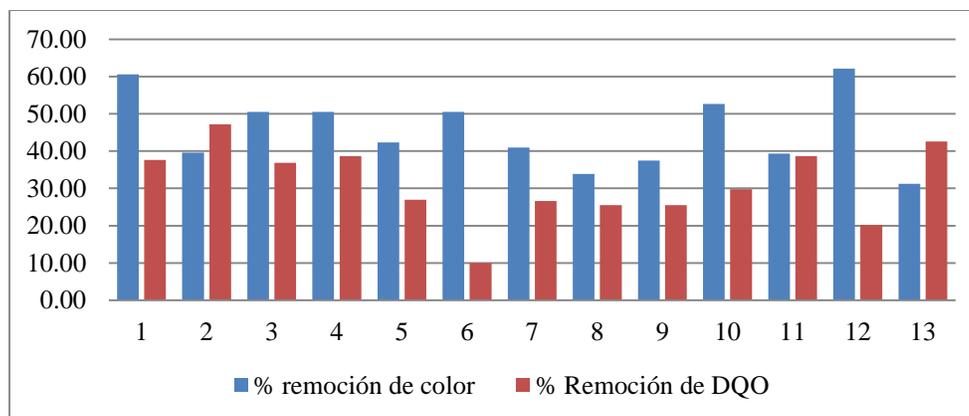


Ilustración 5.13. Gráfico con los porcentajes de remoción por experimento.

En los experimentos 1 y 12 en los que las dosis de H_2O_2 son altas existe mayor remoción de color, debido a que se favorece la oxidación al generarse radicales $\cdot OH$ por la fotólisis del H_2O_2 . Por otra parte, en los experimentos 2 y 13 con dosis de H_2O_2 bajas y una mayor dosis de escoria se observa una mayor disminución en la DQO, esto se puede ocasionar por la adsorción de compuestos, debido a que las escorias presentan propiedades adsorbentes.

Se realizó un análisis estadístico empleando el programa *Statgraphics*, para determinar la validez de los resultados mediante la aplicación de un análisis de varianza (ANOVA), con un intervalo de confianza del 95%, e identificar los factores que afectan significativamente desde el punto de vista estadístico al proceso Fenton heterogéneo con luz solar para tratar el lixiviado de RS. Además se desarrollaron los modelos estadísticos que describen el comportamiento de los parámetros de respuesta y con base en los cuales se realiza la optimización en función de las variables significativas.

A continuación se muestra la tabla de ANOVA (Tabla 5.12) que permite estimar los efectos significativos de las variables experimentales en forma individual y sus combinaciones sobre los factores de respuesta (color y DQO). Los valores de P menores a 0.05 son aquellos que tienen algún efecto significativo, considerando un intervalo de confianza del 95%.

Los datos obtenidos se ajustan a los modelos matemáticos con un valor de R^2 cercano al 90%.

Tabla 5.12. Análisis de varianza del DCC para el proceso FFHe

Factor/combinación	Valor-P	
	Color	DQO
A: escoria	0.0926	0.0194
B: H_2O_2	0.0028	0.0005
AA	0.8523	0.4051
AB	0.4118	0.0033
BB	0.4087	0.3750
R^2	78.51	90.40

Como se observa en la tabla anterior el H_2O_2 tiene un efecto significativo en la remoción de color, mientras que para la remoción de DQO el efecto significativo lo tiene la dosis de escoria, la interacción de escoria-escoria y la interacción escoria- H_2O_2 empleando el sistema escoria/ H_2O_2 /luz solar. Se observa esto de forma gráfica en los diagramas de Pareto respectivos.

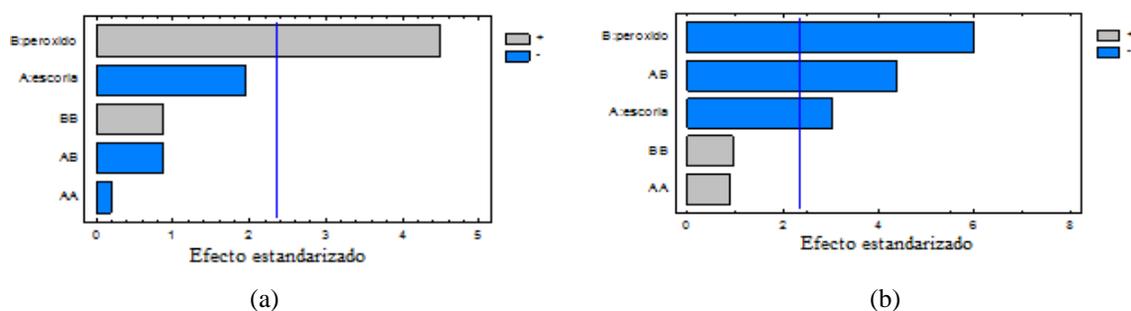


Ilustración 5.14. Diagramas de Pareto para la remoción de (a) color y (b) DQO mediante el proceso FFHe

De acuerdo con lo indicado en los diagrama de Pareto para la remoción de color, el aumento en la concentración de H_2O_2 tiene un efecto positivo en el sistema, es decir, favorece la remoción de color,

mientras que en el caso de la remoción de DQO, tanto la concentración de peróxido como la dosis de escoria tiene un efecto negativo, es decir, que el aumento en el valor de cualquiera de esos dos parámetros reduce la eficiencia del sistema para la remoción de DQO.

A continuación se presentan las ecuaciones simplificadas para ambos factores de respuesta:

$$\text{Color} = 26.45 + 13.13 (\text{peróxido})$$

Ecuación 5.6

$$\text{DQO} = 29.40 - 4.65 (\text{escoria}) - 9.24 (\text{peróxido}) - 9.05 (\text{escoria}) (\text{peróxido})$$

Ecuación 5.7

Posteriormente se realizó empleando el programa *Statgraphics* una optimización múltiple, obteniéndose las mejores condiciones para el sistema escoria/H₂O₂/luz solar (FFHe).

El proceso FFHe en este trabajo se empleó con la finalidad de remover el color y la DQO para favorecer la oxidación de materia orgánica recalcitrante, aumentando la biodegradabilidad y disminuyendo la toxicidad, razón por la cual fue necesario realizar una optimización múltiple para obtener las condiciones adecuadas en el cual se favorezca la disminución simultánea de ambos parámetros, esto se hizo con ayuda del programa estadístico *Statgraphics*.

Por lo tanto, se esperaba obtener principalmente la mayor remoción de DQO y favorecer la disminución de color. De acuerdo con el programa estadístico empleado para el presente trabajo se obtuvo el diagrama de superficie que se muestra en la Ilustración 5.15.

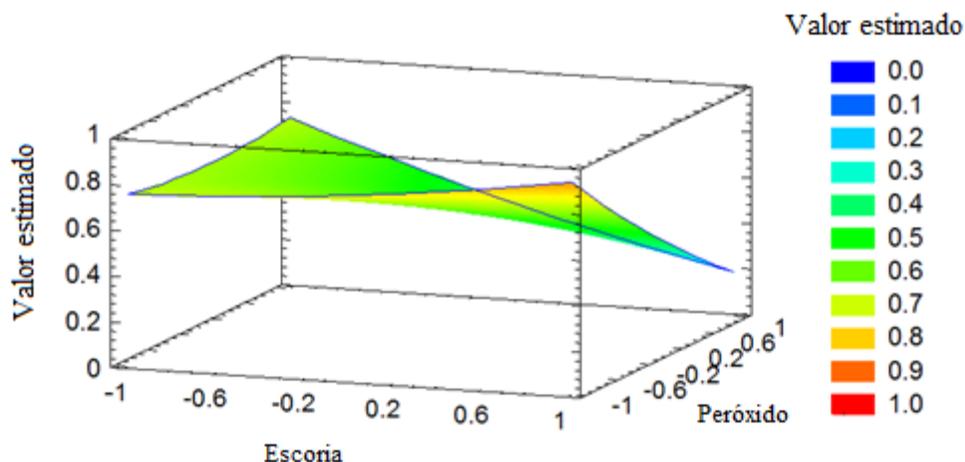


Ilustración 5.15. Diagrama de superficie de respuesta para la optimización múltiple de factores del proceso de FFHe

Las condiciones óptimas calculadas se indican en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. Valores óptimos calculados para la máxima remoción de DQO y color mediante el proceso FFHe

Factor	Óptimo codificado	Óptimo real
Dosis de H ₂ O ₂	-1.26	1931.6 mg/L
Dosis de escoria	1.26	4267.1 mg/L

En la Ilustración 5.16 se muestra el diagrama de contornos de la superficie de respuesta, donde el punto indica la ubicación de las condiciones óptimas.

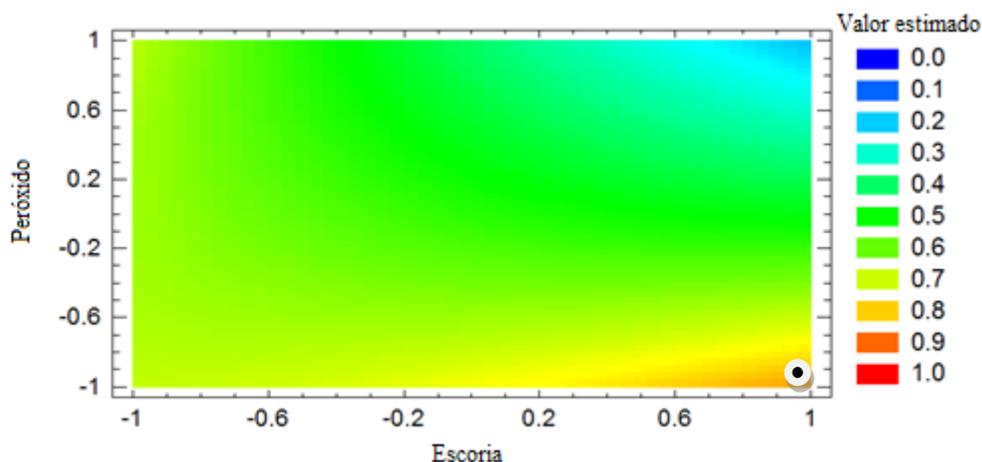


Ilustración 5.16. Diagrama de contornos de la superficie de respuesta para la optimización de factores del proceso de FFHe

Bajo estas condiciones y de acuerdo al cálculo realizado por el programa *Statgraphics*, se determinó de forma teórica que el valor de remoción para la DQO es 55 %.

Posteriormente, se aplicaron estas condiciones para los lixiviados pretratados y se midieron varios parámetros al efluente resultante del proceso de oxidación, obteniéndose la información mostrada en la Tabla 5.14.

Tabla 5.14. Cuadro comparativo de los efluentes resultantes por el proceso FFHe pretratados con CFS y LA

Parámetro	Efluente oxidado por FFHe y pretratado por			
	CFS		LA	
	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	7	7	10	7
Turbiedad (UNT)	43.5	83.6	72	173.6
Color aparente (uPtCo)	1,290	1,083	3,860	3,650
Color real (uPtCo)	1,070	950	3,670	3,280
COD (mg/L)	5,025	4,611	1,907	1,716
DQO (mg/L)	12,134.6	9,011	7,087.8	4,727.2
DBO₅ (mg/L)	4,806.7	1,860	479	352
IB	0.396	0.206	0.068	0.074
Conductividad (mS/cm)	25	29.78	30.2	36
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	1425	1,230	205	157

Los porcentajes de remoción de algunos de los parámetros presentados en la tabla anterior se indican en la Ilustración 5.17.

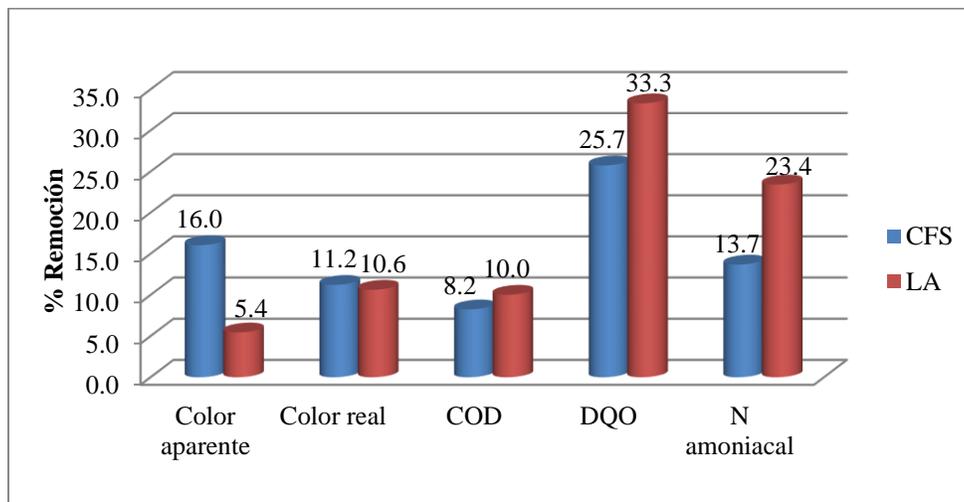


Ilustración 5.17. Porcentajes de remoción alcanzados por el proceso tipo Fenton heterogéneo con luz solar.

Se puede observar que al aplicar el proceso Fenton heterogéneo con luz solar al lixiviado pretratado por CFS se incrementa la remoción de color con un 16%, mientras que para el pretratado por LA sólo aumenta 5.4%. Por otra parte, el efluente de LA al ser tratado por este proceso presenta una mayor remoción de DQO y N amoniacal con valores de 33 y 23%, respectivamente en comparación con el proceso de CFS que muestra valores de 25 y 13 %, respectivamente. Con respecto a la remoción de COD, los valores alcanzados en ambos procesos son muy similares, 8 y 10 % para CFS y LA, respectivamente.

En los efluentes pretratados existen iones en solución y metales que no han sido removidos en su totalidad y provocan turbiedad y conductividad, después del tratamiento por FFHe se observa que los valores de estos parámetros se incrementan, esto puede ser ocasionado por la lixiviación de iones presentes en la escoria, lo cual depende del pH así como por el efecto de disolución inducida por efecto de la luz. Waite y Morel (1984) propusieron un modelo de disolución fotoreductiva. Este modelo presenta básicamente el ciclo redox fotoquímico de Fe(III)/Fe(II) entre el sólido y la fase acuosa, es decir la fotólisis de complejos de Fe(III)-ligandos orgánicos en la superficie coloidal y la liberación del Fe(II) reducido en la solución, el cual posteriormente se oxida a Fe(III). Los compuestos orgánicos e inorgánicos contenidos en el lixiviado pretratado pueden estar formando complejos con los iones liberados de la escoria, estos complejos pueden presentar color y eso explicaría por qué no existe una disminución eficiente de este parámetro.

Existe en el efluente de LA + FFHe un decremento en los valores de COD, DQO y nitrógeno amoniacal de 10, 33 y 23% respectivamente. En cuanto al IB para el caso del proceso CFS + FFHe el valor disminuyó de 0.396 a 0.206, clasificándose aún de tipo biodegradable, mientras que para LA + FFHe, este valor se incrementó de 0.068 a 0.074 clasificándose como recalcitrante. Lo anterior se ve reflejado en los resultados de las pruebas de toxicidad (Ilustración 5.18).

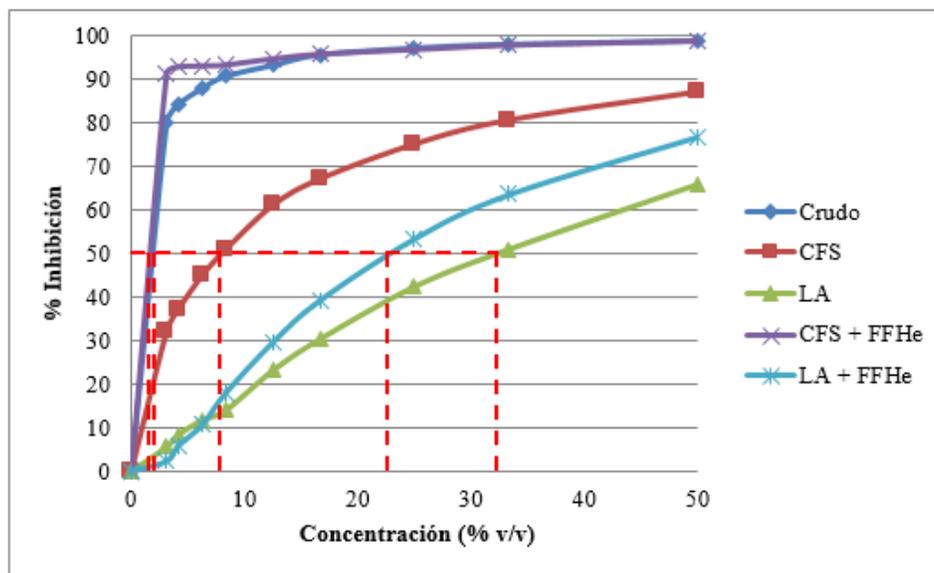


Ilustración 5.18. Gráfico comparativo de toxicidad entre el lixiviado crudo, los efluentes de los dos pretratamientos y los efluentes del tratamiento por FFHe

De acuerdo con el gráfico de la Ilustración 5.18, el efluente de CFS + FFHe muestra alta toxicidad porque sus valores se ubican por arriba de los encontrados para el lixiviado crudo y el efluente del pretratamiento por CFS.

Por otra parte, el efluente de LA + FFHe muestra un incremento de toxicidad con respecto al obtenido en el pretratamiento de LA con valores de EC_{50} de 23 y 32 respectivamente. Sin embargo, fue menos tóxico con relación al efluente del pretratamiento por CFS que presenta un valor de $EC_{50} = 7.4$. Considerando los valores de IB para los dos sistemas, se observa que no se favorecieron significativamente, en el caso de LA + FFHe aumentó un poco de 0.068 a 0.074 clasificándose aún como no biodegradable, mientras que para el sistema CFS+FFHe el IB disminuyó, además de observarse que su toxicidad aumentó, esto puede ocurrir a causa de la generación de intermediarios y subproductos de la reacción que pueden presentar características tóxicas.

5.4 Comparación de los sistemas evaluados de tratamiento

En este apartado se presenta una comparación entre sistemas globales de tratamiento, considerando el pretratamiento y el proceso de oxidación tipo Fenton.

Para este trabajo se evaluaron seis sistemas globales, donde los pretratamientos fueron los sistemas de coagulación – floculación - sedimentación o lodos activados, y los tratamientos son los procesos de oxidación avanzada tipo Fenton:

CFS + TFH = coagulación-floculación-sedimentación y reacción tipo Fenton homogéneo sin luz.

CFS + FFH = coagulación-floculación-sedimentación y reacción tipo Fenton homogéneo con luz.

CFS + FFHe = coagulación-floculación-sedimentación y reacción tipo Fenton heterogéneo con luz.

LA + TFH = lodos activados y reacción tipo Fenton homogéneo sin luz.

LA + FFH = lodos activados y reacción tipo Fenton homogéneo con luz.

LA + FFHe = lodos activados y reacción tipo Fenton heterogéneo con luz.

En la Tabla 5.15 se indican los porcentajes de remoción globales de algunos parámetros evaluados obtenidos en los efluentes finales de cada sistema de tratamiento.

Tabla 5.15 Porcentajes de remoción globales de los sistemas evaluados en el tratamiento del lixiviado utilizado en este estudio.

Parámetro	CFS + TFH	LA + TFH	CFS + FFH	LA + FFH	CFS + FFHe	LA + FFHe
Turbiedad	97.4	97.5	97.6	98.9	85.3	69.5
Color aparente	95.0	75.1	97.5	88.7	81.8	38.7
Color real	94.8	82.0	97.6	92.0	77.6	22.5
COD	33.9	77.0	54.6	85.4	24.2	71.8
DQO	55.9	87.1	74.3	93.7	41.3	69.2
DBO₅	49.1	90.7	81.6	92.0	79.7	96.2
Nitrógeno amoniacal	75.4	96.9	71.2	96.0	64.3	95.4

La Tabla 5.16 muestra los diversos porcentajes de remoción de los parámetros evaluados para cada uno de los sistemas globales de tratamiento.

Como se observa en los datos de la tabla anterior se favorecen los procesos tipo Fenton aplicados al efluente obtenido del pretratamiento por LA debido a que el contenido de materia orgánica presente en su efluente es menor que el encontrado para el proceso de CFS.

El sistema LA + FFH permitió alcanzar los mayores porcentajes de remoción de la mayoría de los parámetros evaluados (>85%), seguido del sistema LA + TFH.

Los sistemas en los que se empleó el proceso Fenton en fase heterogénea (FFHe) independientemente del pretratamiento, presentaron rendimientos de remoción bajos comparados con los sistemas donde se emplean el proceso Fenton en fase homogénea.

El comportamiento anterior se debe que en los sistemas FFHe es muy probable que las eficiencias no fueron altas por efecto del catalizador ya que puede bloquear el paso de la luz en el sistema por su tamaño de partícula, además parece haber especies que provocan turbiedad y por lo tanto no existe disminución de color y hay una baja generación de radicales •OH.

A continuación se presenta en las ilustraciones 5.19 y 5.20 los % de remoción de color y DQO respectivamente, medidos durante las reacciones de oxidación avanzada tipo Fenton, a varios tiempos de reacción.

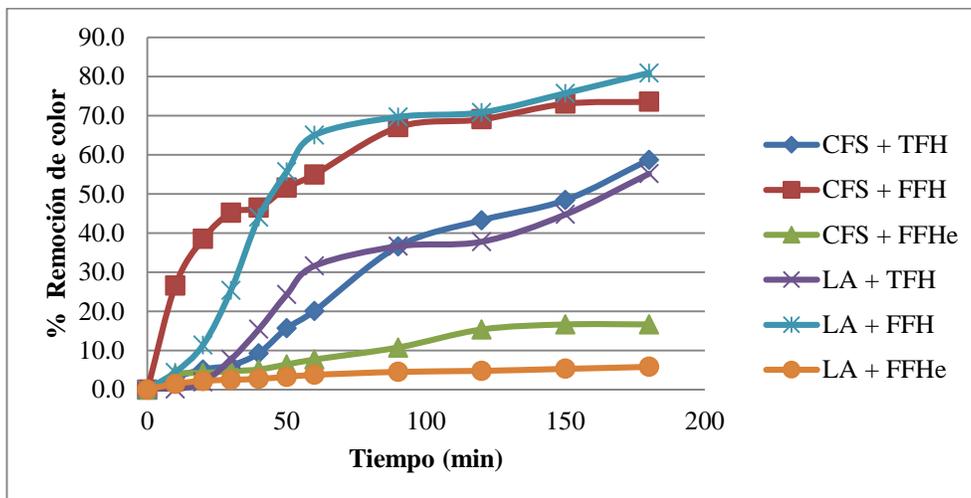


Ilustración 5.19. Remoción de color obtenida durante las reacciones de oxidación avanzada tipo Fenton

Se obtuvo una mejor remoción de color en los sistemas CFS + FFH y LA + FFH respecto a los valores medidos en FFHe, debido a que los procesos en fase homogénea presentan poca resistencia a la transferencia de masa en comparación con los procesos heterogéneos, lo que favorece la rápida degradación de los contaminantes (Umar, *et al.*, 2010)

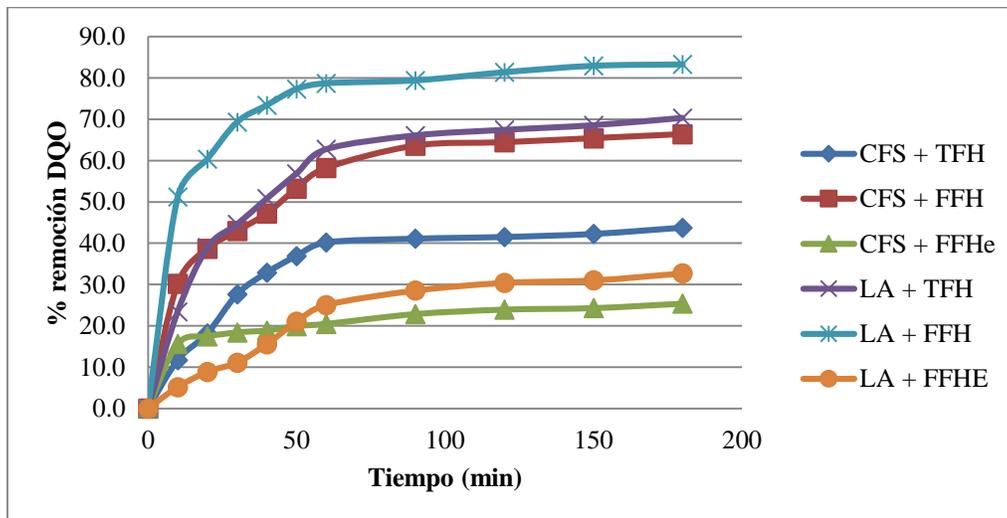


Ilustración 5.20. Remoción de DQO obtenida durante las reacciones de oxidación avanzada tipo Fenton

Para la remoción de DQO el mejor sistema es LA + FFH con una remoción superior a 80%, en comparación con los sistemas de FFHe que presentaron una remoción más baja.

En general se observa que a partir de los 60 minutos de reacción no se aprecia una remoción significativa de los parámetros, lo cual coincide con los tiempos reportados en la literatura.

Adicionalmente se determinaron las constantes de velocidad de reacción para cada sistema considerando las concentraciones de DQO. Obteniéndose los resultados indicados en la tabla 5.16

Tabla 5.16 Valores de constantes de reacción aparentes calculadas para los sistemas tipo Fenton.

Sistema	Color inicial (uPtCo)	Turbiedad inicial (UNT)	$k_{\text{aparente}} (s^{-1})$	r^2
CFS + Tipo Fenton homogéneo	1290	43.5	1.4364×10^{-4}	0.9818
CFS + foto-Fenton homogéneo			2.1239×10^{-4}	0.9196
LA + Tipo fenton homogéneo	3860	72	2.5714×10^{-4}	0.9705
LA + foto-Fenton homogéneo			3.9083×10^{-4}	0.8804
LA + foto-Fenton heterogéneo			7.7613×10^{-5}	0.9867

Las constantes de reacción aparentes (k_{aparente}) se calcularon con base en los valores de DQO medidos en los influentes y efluentes durante las reacciones, ajustándolos a una cinética de pseudo primer orden (Anexo D).

En las reacciones tipo Fenton realizadas en fase homogénea se observa que los valores de $k_{\text{aparentes}}$, son casi dos veces mayores para los sistemas foto-asistidos respecto a los no iluminados, esto coincide con lo publicado en la literatura. (Deng, 2006; Vilar, 2011).

Las reacciones efectuadas en fase homogénea presentan valores de k_{aparente} mayores en comparación con los sistemas heterogéneos, lo cual corrobora lo antes mencionado respecto a que en las reacciones en fase heterogénea la k_{aparente} son más lentas, esto se puede atribuir a problemas de transferencia de masa durante la reacción.

De igual manera la velocidad de reacción de Fenton asistida con luz, se favorece cuando existe una menor turbiedad y color en la solución. Esto permite la incidencia de la luz, contribuyendo a la foto-reducción del hierro sobre la superficie del catalizador

A continuación se muestra en las siguientes ilustraciones las gráficas de remoción de color, COD, DQO y nitrógeno amoniacal en las cuales se observa los porcentajes de remoción aportado por el pretratamiento y por el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton.

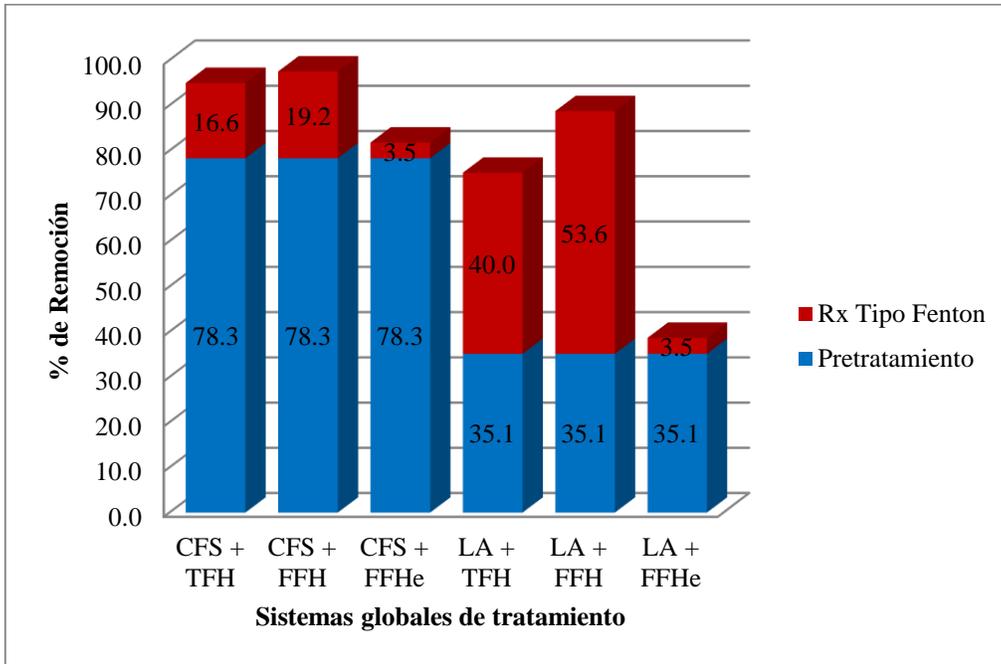


Ilustración 5.21. Remoción de color por cada uno de los sistemas globales de tratamiento

Como se observa en la Ilustración 5.21, la remoción de color se favorece cuando se aplica como pretratamiento el proceso de CFS, lo cual es de esperarse ya que este pretratamiento se aplicó con este fin. Se encontró que los sistemas CFS + TFH y CFS + FFH presentaron los mayores porcentajes de remoción de este parámetro seguidos del sistema LA + FFH. Cabe destacar que en este último sistema, aunque el aporte del pretratamiento por LA en la remoción de color no fue tan alto como en el caso de CFS (35% versus 78.3%) si hay un aporte significativo del POA (53.6%).

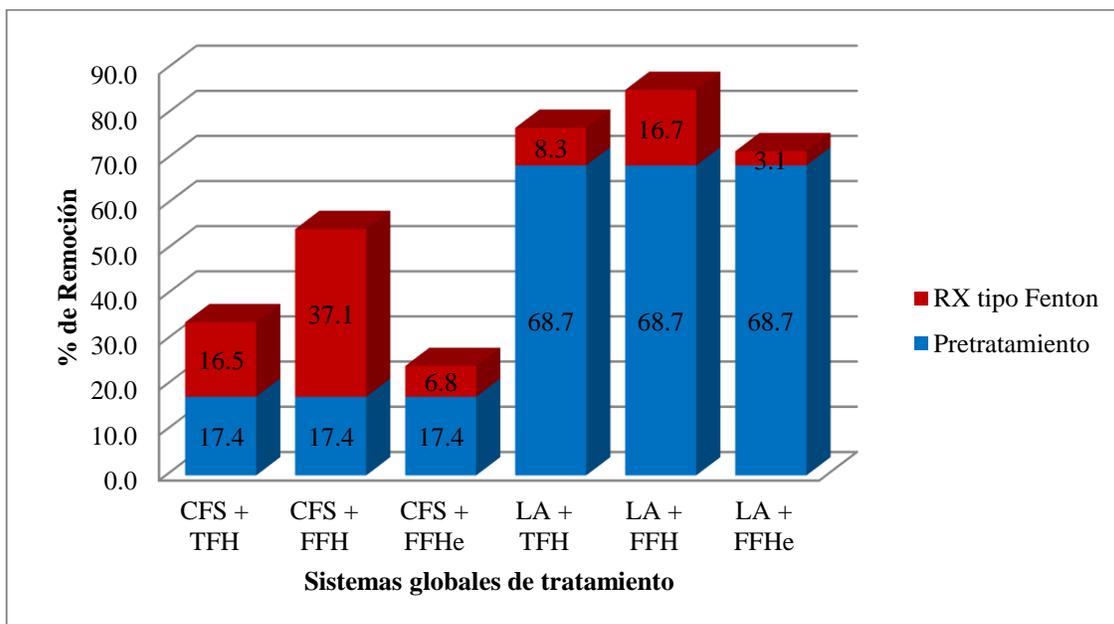


Ilustración 5.22. Remoción de COD por cada uno de los sistemas globales de tratamiento.

Los LA es el principal proceso de remoción de COD, encontrándose que el mejor sistema de remoción es LA + FFH ya que muestra la mayor eficiencia.

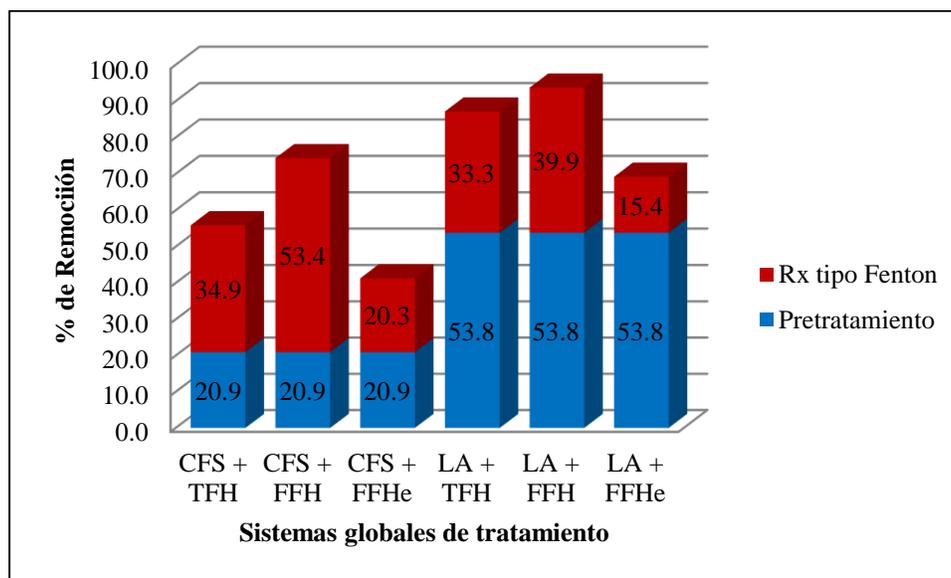


Ilustración 5.23. Remoción de DQO por cada uno de los sistemas globales de tratamiento

En el caso de la remoción de DQO el proceso de LA muestra la mejor eficiencia, el sistema que favorece su disminución es LA + FFH.

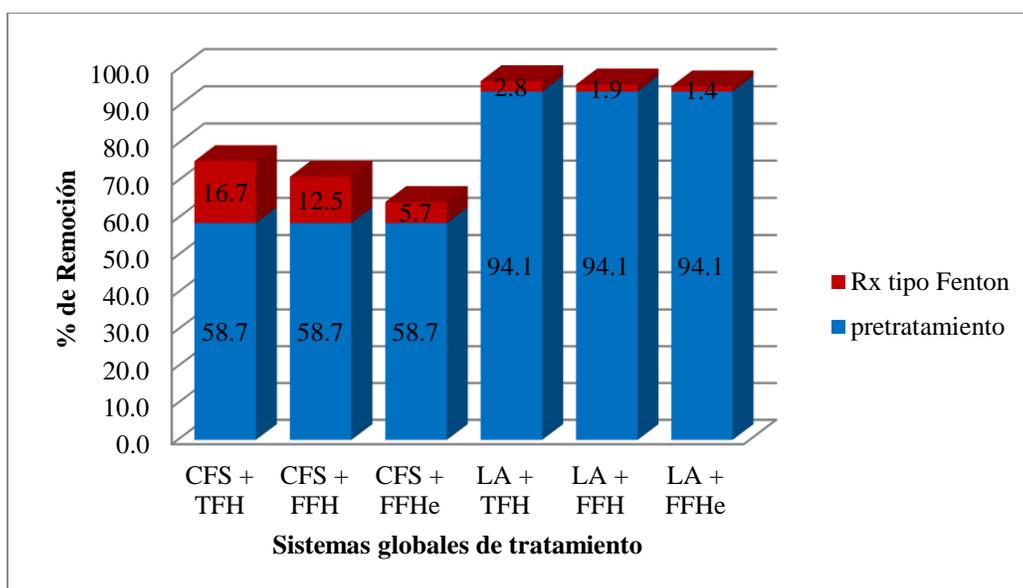


Ilustración 5.24. Remoción de nitrógeno amoniacal por cada uno de los sistemas globales de tratamiento

El proceso de LA favorece la reducción del nitrógeno amoniacal y los sistemas que muestran mayor eficiencia son LA + TFH, LA + FFH y LA + FFHe.

Adicionalmente se muestra en la Ilustración 5.25 el gráfico comparativo de toxicidad entre los seis sistemas de tratamiento y el lixiviado crudo.

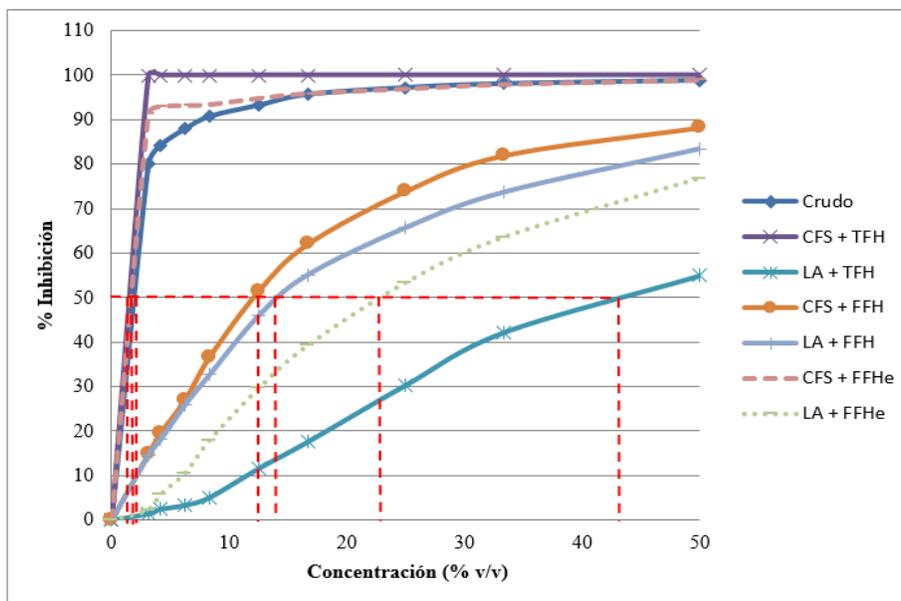


Ilustración 5.25. Gráfico comparativo de toxicidad entre el lixiviado crudo y los efluentes tratados por los POA's tipo Fenton.

Como se observa en el gráfico, el sistema LA + TFH muestra tener el menor efecto tóxico de los seis sistemas con valores de EC_{50} de 43.42 y 23 respectivamente. Esto se puede observar mejor en la tabla siguiente.

Tabla 5.17. Cuadro comparativo de toxicidad e IB de los sistemas globales de tratamiento

Sistema de tratamiento	Toxicidad (EC_{50})	IB	
		Inicial	Final
CFS + TFH	< 5	0.396	0.690
CFS + FFH	11.34		0.429
CFS + FFHe	< 5		0.206
LA + TFH	43.42	0.068	0.435
LA + FFH	14.2		0.759
LA + FFHe	23		0.079

Por otra parte los sistemas de CFS + TFH y CFS + FFHe mostraron altos valores de toxicidad a concentraciones muy bajas, similares al lixiviado crudo. Esto puede ser ocasionado por el alto contenido de N amoniacal, materia orgánica y la generación de subproductos de reacción presentes en estos efluentes comparados con los obtenidos por LA.

De igual manera el IB se ve favorecido en los efluentes obtenidos empleando el pretratamiento de LA, observándose que los mejores valores son para el sistema de LA + FFH y LA +TFH con 0.759 y 0.435 partiendo de un valor de 0.068. Se observa que el efluente resultante del sistema LA + TFH muestra la menor toxicidad con un valor de EC_{50} de 43.42.

A continuación se compararán los valores de algunos parámetros evaluados para estos dos sistemas, el lixiviado crudo y los límites máximos permisibles para descarga de lixiviados tratados establecidos por Alemania y Francia, además la norma mexicana de descarga en aguas y bienes nacionales.

Tabla 5.18. Comparativo entre los mejores efluentes obtenidos por los sistemas de tratamiento con la normativa nacional e internacional

Parámetro	Límites de descarga de lixiviados , mg/L		Agua Residual	Lixiviado Crudo	Sistemas de tratamiento	
	Alemania ⁽¹⁾	Francia ⁽¹⁾	México ⁽²⁾		LA + FTH	LA + FFH
DQO	200	120	NR	15,350	1,973.10	963.3
DBO₅	20	20	200	9,180	858	731.5
NH₃-N	NR	NR	NR	3,450	108	1,39.5
Color		++		5,950	1,480	670

NR = No Reportado, (++) = No debe de causar cambios de color en la fuente receptora.

(1) Requerimientos para descarga en ríos; (2) Límites de descarga en aguas y bienes nacionales

Como se observa en la Tabla 5.18, los valores de los parámetros obtenidos por los sistemas de tratamiento no cumplen con los límites máximos de la normatividad internacional de descarga de lixiviados ni con la nacional para aguas residuales, por lo que aún requieren un post-tratamiento, con base en los datos obtenidos para toxicidad y biodegradabilidad, se podría emplear algún proceso biológico, ya que son sistemas sencillos y económicos.

En la actualidad se requiere acoplar diversos procesos de tratamiento de tipo fisicoquímico, biológico y de oxidación avanzada ya que un solo sistema no favorece la remoción de contaminantes. La selección de un proceso o tren de tratamiento depende de las características del lixiviado crudo, de los requerimientos legales para descarga que se desean cumplir, la capacidad de la planta, el impacto ambiental, además de costos de inversión y de operación. (Kurniawan, 2006)

Monje, (2004) propone un tren de tratamiento con el cual obtiene un efluente que cumple con la normativa nacional para la descarga de un agua residual al alcantarillado municipal o urbano (NOM-002-SEMARNAT); de aguas residuales municipales tratadas para reúso en servicios públicos (NOM-003-SEMARNAT), y con la mayoría de los parámetros de descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-SEMARNAT). El tren de tratamiento involucra el acondicionamiento (acidificación (H_2SO_4) y neutralización (NaOH)), coagulación ($Fe_2(SO_4)_3$), floculación, sedimentación, neutralización (NaOH), ozonación y un tratamiento biológico.

6. CONCLUSIONES

Conclusión General

En este trabajo se evaluaron tres procesos de oxidación avanzada tipo Fenton aplicados a dos efluentes pretratados de lixiviados de rellenos sanitarios, uno por coagulación-floculación-sedimentación (CFS) y otro por lodos activados (LA).

El proceso de Fenton Homogéneo sin luz solar aplicado al efluente obtenido del pretratamiento por lodos activados presentó la mayor disminución de toxicidad, en comparación con Fenton homogéneo con luz solar ya que este obtuvo una menor remoción de compuestos orgánicos recalcitrantes.

Por otra parte se encontró que el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton homogéneo con luz obtuvo mayor remoción de contaminantes orgánicos presentes en el lixiviado del relleno sanitario pretratado por lodos activados, favoreciendo la reducción de la DQO, la DBO₅ y COD. También presentó un incremento del índice de biodegradabilidad, mientras que la reducción de la toxicidad no fue significativa.

Conclusiones Específicas

- Se determinaron las condiciones óptimas del proceso de CFS para favorecer la remoción de turbiedad, color y DQO, obteniéndose los siguientes valores: dosis de coagulante de 688.9 mg/L y pH de 12.7. Bajo estas condiciones se removió un 92 % de turbiedad, 78% de color y 58% de DQO.
- En el caso el efluente del pretratamiento por lodos activados se obtuvo un tiempo de retención de 7 días, encontrando una disminución de 87 % de turbiedad, 94% de nitrógeno amoniacal, 53% de DQO y 68% de COD.
- Al comparar la eficiencia de los procesos empleados como pretratamiento al lixiviado crudo, se encontró que el proceso de CFS es más efectivo que el de LA respecto a la remoción de turbiedad y color con valores de 92 y 78 % respectivamente, por lo cual se está favoreciendo la eliminación de materia en suspensión. Por otra parte, el proceso de LA presenta mejor eficiencia de remoción con valores de 53, 68 y 94% para los parámetros de DQO, COD y N amoniacal, en este caso se promueve la remoción de materia orgánica biodegradable, permaneciendo en el sistema los compuestos con carácter recalcitrante. Adicionalmente en las pruebas de toxicidad el sistema de CFS muestra un valor de $EC_{50} = 7.5$, por otra parte, LA presenta un valor de $EC_{50} = 32$, resultando el efluente de LA menos tóxico.
- Se realizaron las pruebas de oxidación avanzada en fase homogénea empleando Fe^{3+}/H_2O_2 con y sin luz solar simulada, a los dos efluentes resultantes de los pretratamientos. Para el sistema de CFS + TFH se encontraron valores de 76 y 44 % de remoción para color y DQO

respectivamente, sin embargo, para el sistema LA+TFH los valores obtenidos para estos parámetros son: 61 y 72% respectivamente.

En el sistema CFS+FFH los valores de remoción de color y DQO son 88 y 67% y para el sistema LA + FFH son 82 y 86% respectivamente.

- También se desarrolló un diseño de experimentos central compuesto para determinar las condiciones óptimas para el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton heterogéneo (escoria/H₂O₂/luz solar) obteniéndose: dosis de escoria de 4,267.1mg/L y una dosis de H₂O₂ de 1,931.6 mg/L. Posteriormente, se trataron bajo estas condiciones a los efluentes resultantes de los pretratamientos (CFS y LA), obteniéndose remociones de color y DQO de 16 y 25.7% respectivamente para el sistema CFS + FFHe, por otra parte para el sistema de LA + FFHe se encontraron valores de remoción de 5.4 y 33% para color y DQO respectivamente.
- Las aportaciones individuales de los procesos de oxidación avanzada, sin considerar las efectuadas por los pretratamientos, se presentaron de la siguiente forma: para el parámetro de color se observó una mayor remoción con un 53.6 % aportado por el proceso fotoFenton homogéneo al efluente de LA. En el caso de COD la máxima remoción fue de 37% por el proceso de fotoFenton homogéneo al efluente de CFS. Para el parámetro de DBO₅, la máxima remoción fue de 34 % aportada por el proceso de FFH al efluente de CFS. Se presentó un 53.4% de remoción para el parámetro de DQO efectuado por el sistema FFH al efluente de CFS.
- Al comparar los seis sistemas de tratamiento del presente trabajo, de acuerdo a las eficiencias globales de remoción, es decir, considerando al tren de tratamiento, se encuentran dos sistemas que muestran los mejores valores de remoción. El sistema LA + FFH presentó los siguientes valores de remoción de color (88%), DQO (93%), COD (85%), DBO₅(92%), pero su toxicidad aún es alta con un valor de EC₅₀=14.2. Por otra parte, el efluente resultante del sistema LA+TFH mostró los siguientes valores: color (75%), DQO (87%), COD (77%), DBO₅ (90%) la toxicidad más baja de todos los sistemas con un valor de EC₅₀= 43.42.

RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados y las conclusiones antes mencionadas se presentan las siguientes recomendaciones para futuros trabajos:

- Ninguno de los sistemas de tratamiento realizados en este trabajo cumple con la normativa nacional e internacional para su descarga, por lo que es necesario acoplar un proceso adicional de post-tratamiento al mejor sistema obtenido en este trabajo.
- Se recomienda evaluar para el proceso de CFS dosis superiores a las empleadas en este trabajo para el coagulante y adicionar dosis de floculante, con la finalidad de mejorar el proceso.
- En los sistemas tipo Fenton homogéneo con y sin luz, se recomienda hacer pruebas adicionando un floculante posterior a la neutralización del pH, para reducir el color residual.
- Determinar el efecto que tiene el tamaño de partícula de la escoria en el proceso Fenton heterogéneo con luz solar, para conocer su influencia en este sistema.
- Determinar las concentraciones de iones y metales contenidos en el lixiviado crudo y tratado para poder evaluar su influencia en el sistema Fenton heterogéneo con luz.

REFERENCIAS

- Abbas, A.A., Jingsong, G., Ping, L.Z., Ya, P.Y., Al-Rekabi, W.S., (2009). Review on Landfill Leachate Treatments. *J. Appl. Sci. Res.* 5, 534–545.
- APHA, AWWA, (1989). Standar methods for the examination of water and wastewater, USA.
- Andreozzi, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis today*, 53: 51-59.
- Aziz, H., Salina, A., Mohd, N., Faridah, A., Mohd, S. (2007). Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes. *Bioresour.Technol.* 98: 218-220.
- Baez García, Ivón. (2009). Remoción de metales pesados y materia orgánica de lixiviados mediante procesos electroquímicos y ultrasonido. Tesis de Licenciatura, UAM-A. México. D.F.
- Balboa. (2004). Tlalnepantla pretende generar energía eléctrica a partir de basura. *La Jornada, en línea*, , págs. <http://www.jornada.unam.mx/2004/08/21/034n1soc.php?origen=soc-jus.php&fly=2>. Consultado en febrero del 2013.
- Ballester A., Sancho J., Verdeja L.F. (2003). Metalurgia extractiva: Procesos de obtención. Vol II. Editorial Síntesis. España.
- Baxendale (1946), The mechanism and kinetics of the initiation of polimerisation by systems containing hydrogen peroxide. *Trans. Faraday Soc.* 42: 155-169.
- Blanco Jurado, José (2009). Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y fotoFenton, Tesis de maestría, UPC, España.
- Bobu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Schulte, S. (2008). Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *App. Catal. B Environ.* 83: 15-23.
- Cáceres, (2002). Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar. Tesis doctoral, Universidad de Almería. España.
- Chen, (2001). Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under UV and visible radiation. *J. Photochem.Photobiol. A.* 138: 139-146.
- Chyow-San, (2006). Mineralization of reactive black 5 in aqueous solution by basic oxygen furnace slag in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere.* 62: 788-795.
- Cortez, S., Teixeira, P., Oliveira, R., Mota, M. (2010), Fenton's oxidation as post-treatment of a mature landfill leachate. *Int. J. Environ. Sci. Eng.* 2: 40-43.
- Cotman, M., Gotvajn, A. (2010), Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 178: 298-305.

Cruz Torres, Hector (2011). Aplicación de un sistema tipo Fenton (escorias de un complejo metalúrgico de cobre/peróxido de hidrógeno) asistido con luz UV para la remoción de fenol en agua. Tesis de licenciatura, FESZ, UNAM .

Delgado, (2008). Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar . *Instituto de catalisis y petroleoquímica, Madrid* .

De Morais, J., Peralta, P. (2005), Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *J. Hazard. Mater. B* 123: 181-186.

Deng, Y., Englehardt, J. (2006). Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water research* , (40) 3683-3694.

Deng, Y. (2007). Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *J. Hazard. Mater*, 146 : 334-340.

Di Laconi, C., Ramadori, R., López, A. (2006). Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. *Biochem. Eng. J.* 31:118-124.

Feng, J., Hu, X., Lock, P., Yong, H., Qing, G. (2003). A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of orange II. *Chemical Engineering Science*, 58: 679-685.

Feng, J., Hu, X., Lock, P. (2006). Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Water Research*. 40 :641-646.

Galeano, L., Vicente, M., Gil, A. (2011). Treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst. *Journal.Chem. Eng.* 178: 146-153.

Gallard, P. (1998). Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fely H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modelization. *New J. Chem.* 22(3):263-268.

Garrido, E., Theng, B., Mora, M. (2010). Clays and oxide mineral as catalysis and nanocatalysis in Fenton-like reactions- A review. *Applied Clay Science* , (47) 182-192.

Goi, H. (2010), Fenton process for landfill leachate treatment: evaluation of biodegradability and toxicity. *Environ. Eng.* 136: 46-53.

Gotvajn, A.Z., Tisler, T., Zagorc-Koncan, J., (2009). Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 162, 1446-1456.

Guo, J., Abbas, A., Chen, Y. Liu, Z., Fang, F. Chen, P. (2010), Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR and coagulation process. *J. Hazard. Mater.* 178: 699-705.

- Gutiérrez. (2000). Eliminación de color en el lixiviado de rellenos sanitarios por oxidación química con ozono y peróxido de hidrogeno Fe^{3+} . Tesis, Facultad de Química, UNAM.
- Hanna, (2008). Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catal. Commun.* 9: 955-959.
- Hermosilla, D., Cortijo, M., Pao, C. (2009), Optimizing the treatment of landfill by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Sci. Total. Environ.* 407: 3473-3481.
- Herney, J., Vicente, M., Madeira, L. (2010), Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review, *Applied Cat. B: Environ* 98: 10-26.
- Huanosta, (2009). Aprovechamiento de escorias como adsorbentes y catalizadores para remover fenol. Tesis de maestría, II-UNAM, México.
- INE. Instituto Nacional de Ecología (2009). www.ine.gob.mx consultado en febrero del 2013
- INEGI. (2009). Informe en Resumen, en línea. http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/resumen_2009/07_residuos/cap7_1.html . Consultado en abril del 2013.
- Kang, w., Hwang, K. (2000), Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.* 34: 2786-2790.
- Kasiri. M., Aleboyeh, H., Aleboyeh, A. (2008), Degradation of acid blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal B. Environ.* 84: 9-15.
- Kim,S. (1997), Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation. *Environ. Eng. Sci.* 14: 73-79.
- Kim, S., Vogelpohl, A. (1998), Degradation of or ganic pollutants by the photo-Fenton process. *Chem. Eng. Technol.* 21: 187-191.
- Kim, S. (2001), Treatment of landfill produced in stabilized landfill by coagulation and Fenton oxidation process, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 32: 425-429.
- Kjeldsen, S., Barlaz, a., Rooker, A., Baun, A., Ledin, A. (2002). Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Techno.* 32(4): 297-336.
- Kochany, J., Lipczynska, E. (2009), Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation. A comparative study. *J. Hazard. Mater.* 166: 248-254.
- Kurniawan, T., Lo, W., Chan, G. (2006), Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *J. Hazard. Mater. B* 129: 80-100.
- Lau, I., Wang, P., Chiu, S., Fang, H. (2002), Photoassisted Fenton oxidation of refractory organics in UASB-pretreated leachate. *J. Environ. Sci* 14: 388-392.

Londoño Rodríguez, Wilson. (2004). Tratamiento de lixiviados con procesos biológicos mediante el sistema de lagunas facultativas operadas con aguas residuales domésticas. Tesis, Facultad de Ingeniería, UNAM .

López, A., Pagano, M., Volpe, C., di Pinto, C. (2004). Fenton's pretreatment of mature landfill leachate. *Chemosphere* 54: 1000-1005.

Matta, R., Hanna, K., Kone, T., Chiron, S. (2007). Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Sci. Total. Environ.* 385: 242-251.

Monje Ramirez, Ignacio. (2004). Ozonación de lixiviados estabilizados de rellenos sanitarios para transformar materia orgánica recalcitrante soluble. Tesis Doctoral , Facultad de Ingeniería, UNAM .

Montgomery, (2004). Diseño y análisis de experimentos. Ed. Limusa Wiley, México.

Morales Perez, Ariadna (2013). Sistemas de inactivación de huevos de *Ascaris suum* presentes en agua basados en nanocatalizadores de óxidos de hierro soportados en carbón activado y zeolitas. Tesis doctoral, II-UNAM, México.

Neamtu, M., Zaharia, C., Catrinescu, C. (2004). Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL. *Appl. Catal. B. Environ.* 48: 287-294.

NOM-001-SEMARNAT. (s.f.). Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas en agua y bienes nacionales . Diario Oficial de la Federación.

NOM-052-SEMARNAT. (s.f.). Establece las características, el proceso de identificación y los listados de los residuos peligrosos.

NOM-053.SEMARNAT. (s.f.). Establece el proceso para llevar a cabo las pruebas de extracción para determinar los constituyentes que hacen un residuo peligroso por su toxicidad en el ambiente.

NOM-083-SEMARNAT. (s.f.). Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y manejo especial. . *Diario oficial de la federación* .

Noorjahan, H. (2005). Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. B. Environ.* 57, 291-298.

Orozco Cerros, Sayra. (2009). Diseño y Modelación de un reactor solar híbrido para la detoxificación de agua. Tesis, CIE, UNAM .

Osada, T., Nemoto, K., Nakanishi, H., Hatano, A. (2011). Analysis of ammonia toxicity in landfill leachates, *Toxicology*. 1-6

Pala, A (2004). Chemical, pretreatment of landfill leachate discharged into municipal biological treatment systems. *Environ. Eng. Sci.* 21: 549-557.

Pi, K., Wan, D., Li, D., Gao, L. (2009). Pretreatment of municipal landfill leachate by a combined process. *Proc. Saf. Environ. Prot.* 87: 191-196.

- Pignatello, J., Oliveros, E. (1992). Dark and photo.assisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26(5): 944-951
- Pignatello, J., Oliveros, E., MacKay, A., (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1– 84.
- Primo, O., Rivero, M., Ortiz, I. (2008). Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 153: 834-842.
- Ramírez, J., Maldonado, F., Perez, A., Moreno, C., Costa, C. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Appl. Catal. B. Environ.* 75: 312-323.
- Ríos, M., Shahin, N., Durán, C., Lang, J., Oliveros, E., Bossman, S., Braun, A. (2004). Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xyldine usin the experimental desing methodology. *Sol. Energy.* 77: 491-501.
- Rivas, F., Beltrán, F. (2003). Fenton-like oxidation of landfill leachate. *J. Environ. Sci. Health A. Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 38: 371-379.
- Rizzo, L (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research.* 45: 4311-4340.
- Renou, S., Givaudan, J., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment. Review and opportunity. *Journal of hazardous material* , (150) 468-493.
- Rocha, E., Vilar, V., Fonseca, A. (2010). Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. *Solar energy* , (85) 46-56.
- Rodríguez. A. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar energy* , (77) 513-524.
- Sabhi, (2001). Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. *Water Res.* 35(8), 1994-2002.
- Sahagún aragón, Carla. (2011). Análisis de pruebas ecotoxicológicas para determinar la afectación de los lixiviados que se infiltran a áreas de cultivo próximas a los sitios de disposición final de residuos sólidos urbanos. Tesis de licenciatura, FESC-UNAM, México.
- Salem, Z., Hamouro, R., Djemaa., Allia, K. (2008). Evaluation of landfill leachate pollution and tratment, *Desalination.* 220: 108-114.
- Shahin, (2009). Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly.aluminium chloride (PAC) and alum. *J. Hazard. Mater.* 163: 650-656.
- SEMARNAT, (2012) Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Informe 2012, apartado de Residuos.

- Solís López, Myriam. (2009). Inactivación de huevos *Ascaris suum* presentes en agua mediante el proceso Fenton y con luz UV. Tesis de maestría, II-UNAM, México.
- Solís, M. Durán, A., Morales, A., Navarrete, M., Ramírez, R. (2014). Chapter 10 Assessment of copper slag as a sustainable Fenton-type photocatalyst for water disinfection. *Water reclamation and sustainability*, edited by Satinder Ahuja. Editado por Elsevier.
- Soon, H (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269:1-16.
- Tatsi, A., Zouboulis, A. Matis, K., Samaras, P. (2003), Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere*. 53: 737-744.
- Umar, M., Aziz, h., Yusoff, M. (2010), Trends in the use of Fenton, electro Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management*, 30: 2113-2121.
- Valdés Curiel, Alejandro (2008). Aplicación de escorias de hierro y cobre para remover compuestos fenólicos presentes en agua. Tesis de licenciatura. FQ-UNAM, México.
- Vedrenne, M., Vasquez, R., Prato, D., Frontana, B., Ibanez, J. (2012). Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation-flocculation/photo Fenton treatment. *J. Hazard. Mat.* (205-206): 208-215.
- Venegas Orozco, Miriam J. (2013). Oxidación de anti-inflamatorios no esteroideos presentes en agua aplicando peróxido de hidrógeno, luz solar y nanopartículas de hierro soportadas en zeolitas, Tesis de maestría, II-UNAM, México.
- Ventura Colín, Abigail. (2011). Tratamiento de Lixiviados mediante procesos de oxidación avanzada Fenton y solar Fenton en fase homogénea. Tesis de licenciatura FESZ, UNAM.
- Vera Toledo, Pedro. (2011). Estudios ambientales y riesgos naturales. Aportaciones del sureste de México III, Colección Jaguar, UNICACH, 1ª dedición, Chiapas, México.
- Vilar, V., Capelo, S., Silva, T., Boaventura, R.. (2011). Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. *Catalysis today*. 161, 228-234.
- Walling, J. (1975). Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.* 8: 125
- Wang, F. (2009). "Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation Fenton oxidation and biological aerated filter process". *Waste Manage* , 1354-1358.
- Wu, S. (2006). Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH. *Catal. Commun.* 7: 901-906.
- Yoo, S. (2001). Modification of coagulation and Fenton oxidation processes for cost-effective leachate treatment. *J. Environ. Sci. Health A*.36: 39-48.
- Yuan Shen. (1999). The use of waste basic oxygen furnace slag and hydrogen peroxide to degrade 4-chlorophenol.

Yuranova, K. (2004). Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/c structured fabric. *Appl. Catal. B. Environ.* 49: 39-50.

Zhang, H. (2005). Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachates. *J. Hazard. Mater.* 125: 166-174.

Zhao, J. (2010). Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *J. Hazard. Mater.* 176: 569-574.

ANEXOS

ANEXO A

Parámetros fisicoquímicos indicadores de la eficiencia de los procesos de oxidación de compuestos orgánicos

Una serie de parámetros analíticos deben ser medidos a lo largo de todo el proceso global de tratamiento. Las variables que se emplean comúnmente para describir la eficiencia de la oxidación son la concentración de Carbono Orgánico disuelto (COD) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO), en las cuales se busca reducir su valor. Existen otros parámetros relacionados con el proceso de la oxidación química (concentración de hierro, la concentración de H₂O₂ y las pruebas de biodegradabilidad).

Carbono Orgánico Disuelto (COD)

Este parámetro representa el contenido de compuestos orgánicos disueltos en una muestra acuosa, su seguimiento es una práctica habitual en los procesos de degradación, ya que es una medida del grado de mineralización alcanzado en cada momento del proceso, el valor medido de COD indica si existe la formación de productos de transformación. Cuando se tiene una mezcla compleja, como en este caso, se puede disponer que este parámetro engloba todos los compuestos orgánicos presentes en la muestra. Por esta razón, este parámetro fue elegido como indicador para medir los compuestos oxidables de las muestras obtenidas.

Demanda Química de Oxígeno

La DQO determina la cantidad de oxígeno requerida para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua contaminada, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. La medida de DQO proporciona un panorama general sobre la evolución del grado de oxidación de los compuestos de la muestra problema. En este caso la DQO es un parámetro que permite conocer de forma rápida el avance en la reacción aunque tiene algunas interferencias por la presencia de sustancias inorgánicas susceptibles a ser oxidadas, por lo que son medidas y se reflejan en el valor final.

Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)

En este parámetro se determinan los requerimientos relativos de oxígeno de las aguas residuales, efluentes y contaminadas. La prueba mide el oxígeno empleado, durante un periodo de incubación especificado, para la degradación bioquímica de materia orgánica (requerimiento de carbono), y el oxígeno utilizado para oxidar materia orgánica. Puede medir también el oxígeno utilizado para oxidar las formas reducidas del nitrógeno (requerimiento de nitrógeno) a menos que se impida la oxidación por medio de un inhibidor. Los procedimientos de siembra y dilución proporcionan una valoración de DBO a un pH entre 6.5 y 7.5 (APHA, 1989). En el presente trabajo se empleara la prueba a 5 días para asegurar que la oxidación observada sea atribuida a la oxidación de los compuestos orgánicos.

Al comparar este parámetro con la DQO por medio de la relación DBO₅/DQO permite identificar si el efluente tratado muestra características biodegradable o no.

Evaluación toxicológica

Un ensayo o prueba de toxicidad es una prueba para establecer la naturaleza y la magnitud del efecto que producirá un agente dado cuando los organismos o sistemas biológicos son expuestos a él (INE, 2009).

Se han evaluado los efectos de toxicidad sobre organismos con pruebas específicas que abarcan tanto efectos agudos como efectos crónicos. Los grupos de organismos típicamente empleados en pruebas de toxicidad incluyen invertebrados, microorganismos, peces, plantas y algas (Rizzo, 2011). Los principales parámetros que reportan los estudios ecotoxicológicos son el índice de crecimiento, las tasas de reproducción, mortalidad, inmovilización, alteraciones histopatológicas, alteraciones morfológicas y respuestas psicológicas.

Se han realizado diversas pruebas de toxicidad para lixiviados de RS tratadas por diferentes procesos con organismos como *D. magna*, *A. Salina*, *R. Subcapitata*, *V. Fisheri*, entre otros. El organismo objetivo a aplicar en las pruebas de toxicidad debe ser elegido de acuerdo al uso final del agua tratada.

En este trabajo se realizaron pruebas de toxicidad con la bacteria *Vibrio Fisheri*, de acuerdo con la metodología indicada en la norma ISO 11348, la cual establece la determinación del efecto inhibitor de muestras de agua sobre la luminiscencia de *Vibrio fisheri*. Estas pruebas consisten básicamente en determinar la inhibición de la luminiscencia emitida por la bacteria marina por medio de un equipo de detección de unidades relativas de luz. Este método es aplicable en: aguas residuales, lixiviados, aguas (superficiales, subterráneas, saladas y salobres).

Este sistema tiene la ventaja de que los microorganismos se encuentran liofilizados y su activación es muy simple, así como el desarrollo de la prueba, además de ser rápida (5 h) en comparación con otros sistemas que emplean otros tipos de organismos y pueden tardar más de 24h.

ANEXO B

Diseño de Experimentos

El diseño de experimentos es la aplicación del método científico para generar conocimientos acerca de un sistema o proceso. Esta herramienta es un conjunto de técnicas estadísticas y de ingeniería, que permiten lograr la máxima eficiencia en los procesos con el mínimo costo. El diseño de experimentos es fundamental en la investigación científica, cuyo objetivo es ampliar el conocimiento que sobre la naturaleza y la humanidad se tiene. El diseño de experimento consiste en planear un conjunto de pruebas experimentales, de tal manera que los datos generados puedan analizarse estadísticamente para obtener conclusiones válidas y objetivas acerca del sistema o proceso (Gutiérrez y Salazar, 2004).

Clasificación y selección de los diseños experimentales.

Se han inventado y propuesto muchos diseños experimentales para poder estudiar la gran diversidad de problemas o situaciones que ocurren en la práctica; los cinco aspectos que más influyen son:

1. El objetivo del experimento
2. El número de factores a controlar
3. El número de niveles que se prueban en cada factor
4. Los efectos que interesa investigar
5. El costo de experimento, tiempo y precisión deseada.

El objetivo del experimento se ha utilizado como un criterio general de clasificación de los diseños experimentales, mientras que los otros 4 son útiles para subclasificarlos.

De acuerdo con los objetivos, los diseños se pueden dividir de acuerdo al número de factores y el tipo de efectos que se pretenden estudiar según las restricciones existentes (Gutiérrez y Salazar, 2004).

1. Diseños para comparar dos o más tratamientos.
 - a. Diseño completamente al azar.
 - b. Diseño en bloques completos al azar.
 - c. Diseños en cuadrados latinos y grecolatinos
2. Diseño para estudiar el efecto de varios factores sobre una o más variables de respuesta.
 - a. Diseños factoriales 2^K
 - b. Diseños factoriales 3^K
 - c. Diseños factoriales fraccionados 2^{K-p}
3. Diseños para la optimización de procesos
 - a. Diseños factoriales para modelo de primer orden
 - i. Diseño de Plaket-Burman
 - ii. Diseños factoriales
 - b. Diseños factoriales para modelo de segundo orden
 - i. Diseño central compuesto
 - ii. Diseño de Box- Behnken

4. Diseños robustos
 - a. Arreglos ortogonales
 - b. Diseño con arreglo interno y externo
5. Diseños de mezclas
 - a. Diseño de Lattice-Simplex
 - b. Diseño Simplex con centroide

Diseño Central Compuesto

El diseño central compuesto (DCC), es un diseño adecuado para encontrar un modelo de segundo orden que permite optimizar las variables de respuestas con un número mínimo de experimentos, así como analizar la interacción entre parámetros (Azargohar y Dalai, 2005). Consiste en un factor 2^k , de tal manera que le centro sea $(0, 0, \dots, 0)$, aumentado por $2k$ puntos axiales $(\pm\alpha, 0, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0)$, $(0, 0, \pm\alpha)$, donde α es la distancia del centro a los puntos axiales y n_0 número de repeticiones del experimento, con valores centrales de los factores $(0, 0, \dots, 0)$, por lo que el número de experimentos se determina con la siguiente ecuación (Montgomery, 1991):

$$N = 2^k + 2K + n_0$$

Donde:

N = número de experimentos

K = número de factores de diseño a estudiar

n_0 = número de repeticiones del experimento con valores centrales de los factores (error experimental)

Como se muestra en la figura 1, los resultados de las repeticiones del punto central son empleados para determinar el error experimental y la reproductividad de los datos.

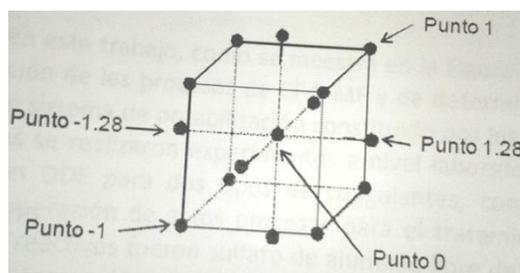


Figura 1. DCC

La representación clásica del modelo obtenido mediante el DDE se denomina superficie de respuesta (figura 2), el cual describe el comportamiento de la variable de respuesta en cada punto de la región experimental estudiada (Gutierrez y de la Vara, 2008). La metodología de superficie de respuesta, es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por diversas variables, y el objetivo es optimizar esa respuesta (Montgomery, 1991).

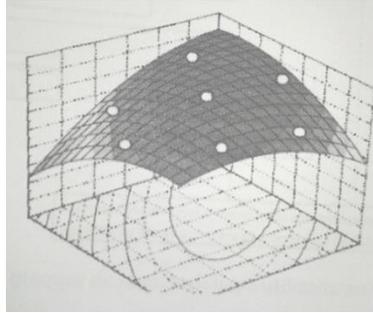


Figura 2. Superficie de respuesta

Anexo C

Técnicas Analíticas

Procedimiento DBO₅

En este apartado se describe la determinación de DBO₅ con un periodo de incubación de cinco días (DBO₅) en el equipo WTW Oxitop®. Las botellas usadas para esta determinación están dotadas de tapones con dispositivos de lectura de la presión parcial de los frascos. La captación del CO₂ gaseoso producido se efectúa por reacción con NaOH, que ha de disponerse al comienzo del ensayo en una cápsula diseñada para tal efecto, en el sistema.

1. Seleccionar el volumen de muestra a adicionar de acuerdo a los resultados de DQO obtenido para las muestras a analizar. Se debe considerar un valor esperado de DBO aproximadamente del 80% de la DQO obtenida en el caso de agua residual, en el caso del lixiviado de relleno sanitario se puede esperar aproximadamente un 60% de la DQO.

Vol. de la muestra (mL)	Rango de medición (mg/L)
432	0-40
365	0-80
250	0-200
164	0-400
97	0-800
43.5	0-2000
22.7	0-4000

2. Purgar las botellas del equipo Oxitop® con un poco de muestra.
3. Adicionar la cantidad de muestra a analizar de acuerdo a lo calculado en el paso 1.
4. Adicionar 4 mL de inóculo preparado (capsulas en agua de dilución o lodos acondicionados) a cada botella.
5. Colocar los agitadores magnéticos en cada una de las botellas.
6. Colocar el tapón de goma en las botellas.
7. Colocar dos lentejas de NaOH (éste absorberá el CO₂ producido durante la determinación) en los tapones de goma (el NaOH nunca debe tocar la muestra).
8. Atornillar el tapón del Oxitop® en las botellas (asegurarse de que quede bien cerrado).
9. Programar los tapones y el control del Oxitop®.
10. Colocar el equipo en la bandeja, asegurando que la agitación sea homogénea para cada una de las botellas y ponerlo en la incubadora a 20°C durante 5 días.

Notas:

- Una vez puestas las botellas en la incubadora a 20°C, el equipo detecta la temperatura de inicio con la función de AUTOTEMP (puede tardar entre 1 y 3 horas para que se estabilice) y se iniciará la medición del consumo de oxígeno.

- Durante los 5 días de duración de la prueba, la agitación debe permanecer constante y el equipo almacenará automáticamente los valores de las mediciones de consumo de oxígeno durante los 5 días.
- Una vez concluida la prueba, los valores determinados pueden extraerse del control del equipo Oxitop® y se obtiene la DBO₅ de la muestra real en mg/L en forma directa.

Preparación del inóculo.

a) Capsulas Polyseed

1. En un recipiente de plástico con tapa de 4 L adicionar 4L de agua destilada y adicionar un paquete de nutrientes, agitar vigorosamente para disolver.
2. Tomar 500 mL del agua preparada en el paso 1.
3. Adicionar una capsula polyseed.
4. Agitar y airear durante 1 hora, posteriormente sedimentar, el inóculo es el sobrenadante.

b) Lodos acondicionados

1. Los microorganismos empleados se deben adquirir de un sistema aerobio de una planta de tratamiento de aguas residuales. (Vol. Aprox. 4 L).
2. Preparar las siguientes soluciones de nutrientes.

Solución	Reactivo	(g/L)	Nombre	Volumen a adicionar
A	KH ₂ PO ₄	8.5	Fosfato de potasio monobásico	3 mL/L
	K ₂ HPO ₄	10.875	Fosfato de potasio dibásico	
	Na ₂ HPO ₄ 7H ₂ O	25.152	Fosfato de sodio dibásico heptahidratado	
	NH ₄ Cl	2.5	Cloruro de amonio	
B	MgSO ₄ 7H ₂ O	22.5	Sulfato de magnesio	1 mL /L
C	CaCl ₂ 2H ₂ O	36.4	Cloruro de calcio dihidratado	1 mL/L
D	FeCl ₃ 6H ₂ O	0.25	Cloruro férrico hexahidratado	1 mL/L
E	MnCl ₂ 4H ₂ O	0.03530	Cloruro de manganeso	1 mL/L
	H ₃ BO ₃	0.0572	Ácido bórico	
	ZnCl ₂	0.0203	Cloruro de zinc	
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0347	Molibdato de amonio	
	EDTA	0.0555	Etilendinitrotetraacetato de sodio	
	FeCl ₃ 6H ₂ O	0.0540	Cloruro férrico hexahidratado	

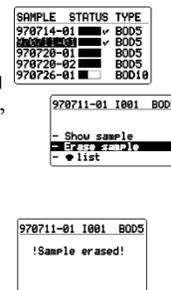
3. Preparar inicialmente una solución compuesta por lixiviado (1:10)
4. En una pecera de aprox. 20 o 25 L adicionar los 4 L de inóculo (por cada litro de lodo activado se le adicionan dos litros de la solución compuesta de lixiviado), es decir a los 4 litros de inóculo se adicionan 8 L de la solución de lixiviado, obteniéndose un volumen final de 12 Litros.
5. Adicionar los nutrientes de acuerdo con la cantidad de litros totales. (36 ml de sol. A, 12 ml sol. B, 12 ml sol. C, 12 ml sol. D y 12 ml sol. E).
6. Se airea de forma continua, garantizando un adecuado mezclado y una concentración de oxígeno disuelto mayor a 2 mg/L
7. Se toma una muestra al tiempo cero y se mide la DQO del sobrenadante.

8. Se toma una muestra aproximadamente cada 4 horas y se mide DQO hasta que esta sea el 60% de la inicial.
9. Se detiene la aireación, se deja sedimentar los lodos y se extrae el sobrenadante.
10. Se alimenta una nueva solución repitiéndose todo desde el paso 2. Cuando se repita este ciclo 3 veces se debe de aumentar la concentración de manera gradual (ej. 2:10) y volver a repetir el ciclo 3 veces hasta llegar a la concentración máxima que soporta el lodo ó una concentración (8:10), esto dependerá de la calidad del agua residual.
11. Cuando se llega a la concentración final de la adaptación, ya se puede emplear como inóculo para las pruebas de DBO₅.

Programación de equipo Oxitop

1. Se deben de eliminar las mediciones que tiene guardadas el control ya que almacena los datos de la última vez que se usó. Esto se realiza de la siguiente manera:

- Encender el control Oxitop 
- Seleccionar en la lista de pruebas almacenadas  presionar enter 
- Aparece el menú siguiente y con las flechas  y que seleccionar “erase sample”
- Presionar enter en esta opción 
- En el siguiente menú seleccionar “erase” y presionar enter 



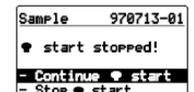
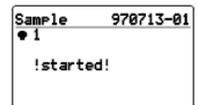
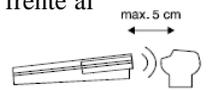
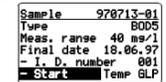
2. Para la programación de DBO₅ se realiza lo siguiente:

- Presionar el botón  seleccionar en el menú “start sample”.
- Se selecciona en el menú el volumen y el rango de medición esperado con las flechas  y que seleccionar “start”
- En el siguiente menú se verifican los datos de la muestra y se selecciona con las flechas de “ID number”, se presiona enter  asigna el numero de la muestra con las flechas el cual puede ser de 001 al 255 y confirmar presionando enter 
- En este mismo menú seleccionar con las flechas  opción de “start”.
- Cuando aparece la pantalla siguiente, se coloca la botella correspondiente a esta muestra de frente al control oxitop y se presiona enter 
- Puede tardar la formación del vínculo entre el control y las botellas.
- Cuando aparece la siguiente pantalla indica que se cargó la muestra.
- A partir de este momento si son muestras con características idénticas se pueden cargar automáticamente, siguiendo la secuencia y repitiendo solo el paso anterior.
- Cuando se han cargado estas muestras por completo se presiona enter  pantalla sobre “stop start”.
- Si existe algún error en la medición, aparece la siguiente pantalla y hay que presionar enter sobre la opción “continue star” y acercar de nuevo el controlador a la botella.
- Cuando no existe ningún error aparece la siguiente pantalla y hay que presionar enter en la opción “new”.
- Si se requiere regresar en el menú hay que seleccionar la opción “stop start”
- Si las muestras son distintas se vuelven a introducir todos los datos, siguiendo todos los pasos de nuevo.



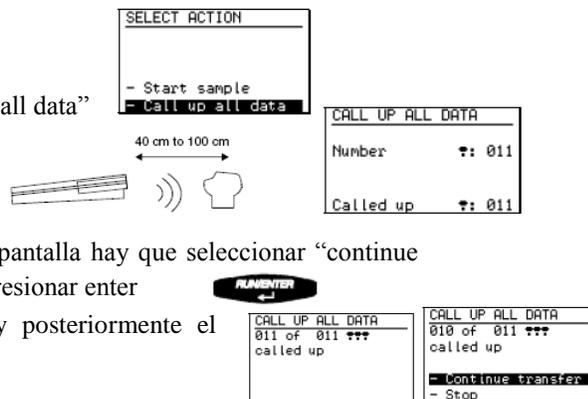
BOD-RANGE	FILLING
40 ms/l	164 ml
80 ms/l	365 ml
200 ms/l	250 ml
800 ms/l	97 ml
-2000 ms/l	43.5 ml
-4000 ms/l	22.7 ml

!started!



3. Para la obtención de datos se realiza lo siguiente:

- Se enciende el control 
- Se presiona el botón  se selecciona la opción de “call up all data”
- Se acerca el control a los cabezales de la botella.
- Se presiona enter  y aparecen los números de cabezales en la siguiente pantalla.
- Si existe un error al obtener los datos, aparece la siguiente pantalla hay que seleccionar “continue transfer”, acercar el control a los cabezales de las botellas y presionar enter 
- Finalmente en la pantalla aparece el siguiente mensaje y posteriormente el instrumento regresa al menú inicial.



4. Datos

- Encender en equipo o presionar el botón  para poder ver la lista de muestras analizadas.
- Todas las muestras deben estar en un estatus de finalizado el análisis. 
- Se pueden revisar los datos presionando el botón de  con las flechas  de selección se puede mover dentro del gráfico y obtener la información de la DBO₅ en diversos puntos del tiempo.

Protocolo para LUMISTox

Según la norma ISO 11348

Condiciones de la muestra a analizar:

Muestra	Bacteria	Estándar
<ul style="list-style-type: none"> • pH 6-8 • Conductividad 35 mS/cm 	<ul style="list-style-type: none"> • Bacteria congelada modelo 491 	<ul style="list-style-type: none"> • Dicromato de potasio con conc. conocida • Zinc

Soluciones:

- ✓ Solución salina de NaCl 0.2%
- ✓ Solución de reactivación LCX047
- ✓ Solución de tres sales LCX048
- ✓ NaCl (ajuste de conductividad)
- ✓ NaOH y/o H₂SO₄ (ajuste de pH)

Material:

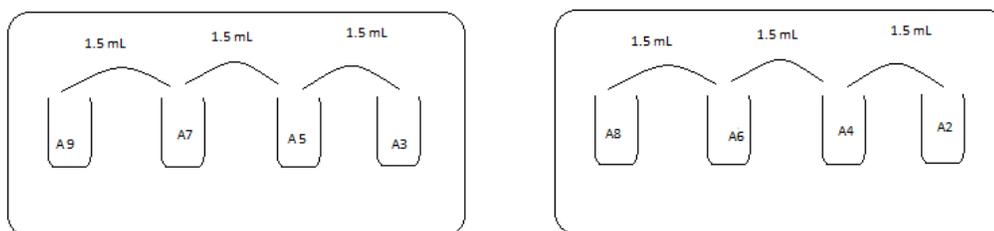
- Pipeta de 5 ml
- Pipeta de 1 ml
- Puntas para pipeta de 5 ml
- Puntas para pipeta de 1 ml
- 30 Viales de reacción por bloque.
- 1 tubo de reacción

PROCEDIMIENTO:

- 1) Conectar el equipo, la incubadora y la computadora, es importante tomar en cuenta que no se debe de mover el equipo mientras contenga el disquete de 3 1/2. Y encenderlos.
- 2) Realizar la vinculación del equipo con la computadora (omitir este paso si no se ha desconectado la computadora de equipo aunque este apagado). Revisar el apartado de vinculación computadora-equipo.
- 3) Para hidratar a la bacteria liofilizada:
 - a. Se extrae el vial que contiene la muestra del congelador solo hasta este momento no antes.
 - b. Se le adiciona 1 ml de la solución de reactivación LCX047 y se agita cuidadosamente.
 - c. A partir de este momento se deja en refrigeración por 15 min exactamente.
 - d. De aquí en adelante la bacteria sirve solo por 4 horas.
- 4) En la incubadora previamente estabilizada a la Temperatura de -15°C , se deben poner 30 cubetas para una corrida completa. (cuenta con filas A,B y C, las cuales tienen columnas numeradas del 1 al 10)
- 5) Es recomendable preparar en este tiempo las diluciones siguientes en los viales de la fila A.

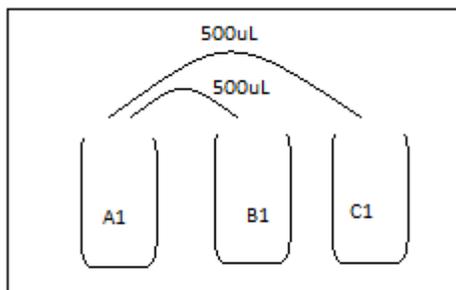
Reactivo/prueba	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Muestra p/ análisis	0	1.5A4	1.5A5	1.5A6	1.5A7	1.5A8	1.5A9	1.5	2	1.5
NaCl (sol 2%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	0

Nota: Es importante considerar que se emplea una punta para cada tipo de solución. A1 es el blanco



- 6) Adicionar 0.5 ml de la solución de NaCl al 2% a los 20 viales de las filas B y C.
- 7) Preparar la suspensión de bacteria
 - a. En el vial de reacción, agregar 12.5 mL de Solución LCX 048, con su respectiva punta.
 - b. Incorporar 0.25mL (tomados con la micropipeta de volumen fijo) de la bacteria hidratada en el vial de reacción, obteniendo un volumen final igual a 12.75 mL.
 - c. Tapar y agitar vigorosamente evitando el contacto de la mano con la solución.
 - d. Colocar en la incubadora y dejar reaccionar por 15 minutos exactamente.
- 8) Primera medición a los 5 minutos de programación:
 - a. Adicionar 0.5 mL (con la micropipeta de 500 μL) del tubo de reacción (preparado en el paso 7) a todas las cubetas (del 10 al 1) de las filas B y C (este procedimiento se realiza con una sola punta).
 - b. Se coloca en el equipo de medición el vial B1.

- c. Se presiona en el equipo medida y como está vinculado al software este empezará a indicar las celdas que hay que introducir.
- d. Se recomienda que hay que tomar 500 μL de A1 y transferirlos a B1.



- e. Cuando se mida C1, inmediatamente después se adicionan 500 μL de A1.
 - f. Así sucesivamente hasta A10.
- Nota: emplear una punta para cada tipo de dilución.
- 9) Segunda medición 15 minutos de programación :
 - a. Colocar B1 en el equipo y medir cuando el software lo indique.
 - b. Colocar C1 en el equipo y medir cuando el software lo indique.
 - c. Repetir lo anterior con B2-B10 y C2-C10.
 - 10) Tercera medición 30 minutos de programación:
 - a. El software solicitará las muestras nuevamente, hay que introducir en el equipo desde B1 y C1 hasta B10 y C10.
 - 11) Al terminar las mediciones, se detiene el software y el equipo. Se puede cerrar la pantalla. (Verificar el apartado de obtención de datos)

Vinculación de la computadora y el equipo

1. Buscar en la computadora Administrador de equipos
2. Click en administrador de dispositivos
3. Click en puertos (COM y LAN)
4. Buscar el que está conectado con radioshark USB to serial cable (COM#) y anotar que puerto es.
5. En el software seleccionar lo siguiente file>>aplication Set up>>serial interface.
6. Aparecen los puertos del 1 al 10 hay que seleccionar el que está conectado.
7. Debe aparecer en la pantalla derecha a izquierda de arriba abajo 8, 1, 9600, nada y nada y presionar Save.
8. Dentro del software seleccionar options>>interface protocol>>conectar
9. El equipo ya encendido se le busca vincular con el software seleccionando en el menú del equipo la opción Lsoft (al final del menú)(aparecerá ref. de control es un autoajuste que realiza el fotómetro internamente)
10. Solicitará la opción de corrección de color (dependiendo de la muestra se coloca sí o no)
11. Aparecerá la pantalla de vinculación en la computadora, en la que se indicarán los valores a los que se está ajustando el equipo. (en unidades relativas de luz)(la izquierda es sin

corrección y la derechas es con corrección)(son valores relativos) Nota: Esta pantalla no se debe cerrar para asegurar que el equipo funciona adecuadamente.

12. En el software seleccionar “nueva medición”
13. Contestar el cuestionario
 - a. Usuario
 - b. Nombre de la muestra
 - c. Cuantas muestras
 - d. Cuantos bloques
 - e. Con corrección de color o sin (Es muy importante seleccionar esta opción y que coincida con lo indicado en el equipo, si esto no se realiza aparece una pantalla de error, complicando la prueba ya que se desfasan los tiempos).
 - f. Si la muestra es un estándar o no
 - g. Los tiempos de las pruebas Tiempo 1=5min Tiempo 2= 15 min Tiempo 3= 30 min
Seleccionar **next**
14. Aparece una nueva pantalla
 - a. Nombre de la muestra
 - b. Cuantas diluciones se van a realizar (9 muestras) <El equipo mide 9 muestras + un blanco>
 - c. Seleccionar DIN (tiene que ver con el orden de la más diluida a la más concentrada)
 - d. Si es una muestra siempre se selecciona como un 100 %, ya que no se conoce la concentración, solo en el caso de un estándar de concentración conocida de colocaría dicha concentración en mg/L.
Seleccionar **start**
15. El software pedirá que se seleccione Lsoft en el equipo>> corrección de color
16. Aparece de inmediato la pantalla de inicio de mediciones y cuenta el tiempo.

Obtención de datos

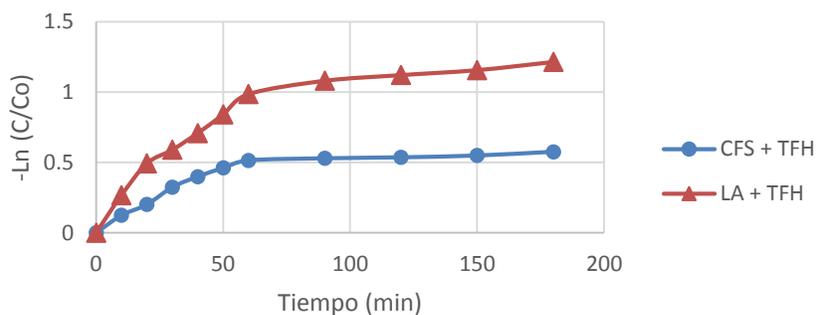
- 1) Al finalizar la prueba, se puede cerrar la ventana de la prueba o se puede dejar abierta hasta confirmar que se guardó la información.
- 2) Se entra a la carpeta de archivos guardados, seleccionar el archivo que se desea revisar.
- 3) Seleccionar Calcular EC y despliega los datos, si se desea obtener el grafico de toxicidad seleccionar chard.

Anexo D

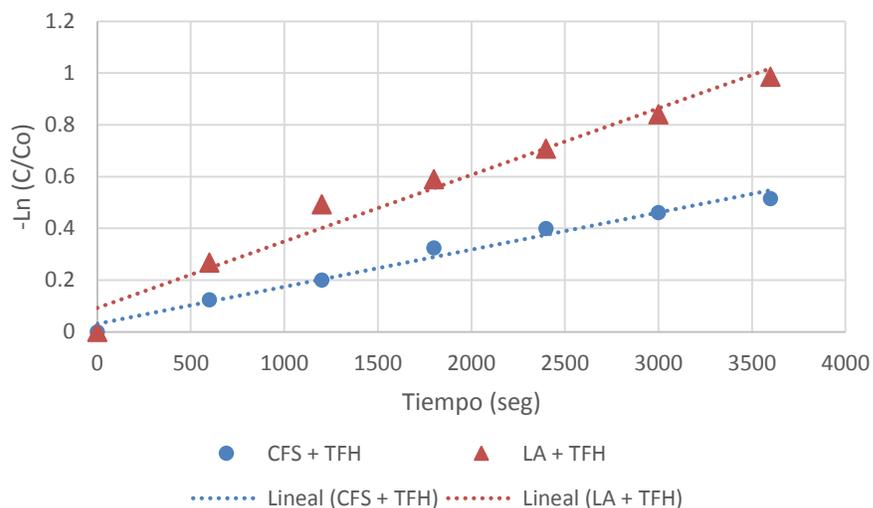
Cálculo de las constantes cinéticas pseudo primer orden

Proceso tipo Fenton homogéneo sin luz (TFH)

Tiempo	DQO (mg/L)		ln (C/Co)	
	CFS+TFH	LA+TFH	CFS + TFH	LA + TFH
0	12134.6	7087.80	0	0
10	10716.1	5426.63	0.12430939	0.26705668
20	9929.3	4328.00	0.20057341	0.49326945
30	8780.0	3930.00	0.32358447	0.58973557
40	8144.0	3490.00	0.39877942	0.70847326
50	7657.0	3057.00	0.46044061	0.84094095
60	7256.0	2645.00	0.51423216	0.98570393
90	7150.0	2405.00	0.52894852	1.08082509
120	7100.0	2310.00	0.53596609	1.12112747
150	7010.0	2230.00	0.54872318	1.15637341
180	6825.5	2104.29	0.57539381	1.21439688



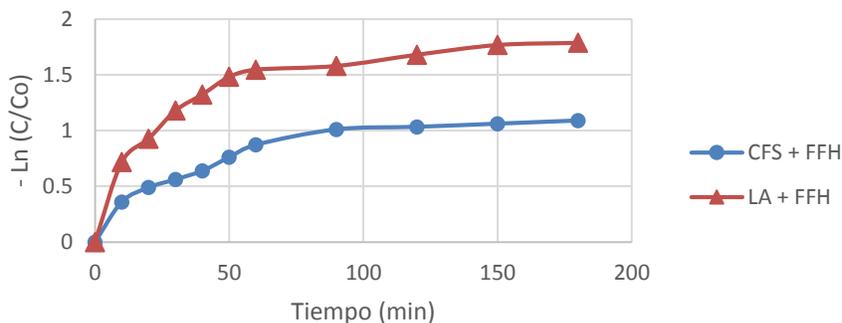
Tiempo	ln (C/Co)	
	CFS + TFH	LA + TFH
0	0	0
600	0.12430939	0.267056681
1200	0.20057341	0.493269455
1800	0.32358447	0.58973557
2400	0.39877942	0.70847326
3000	0.46044061	0.840940953
3600	0.51423216	0.985703931



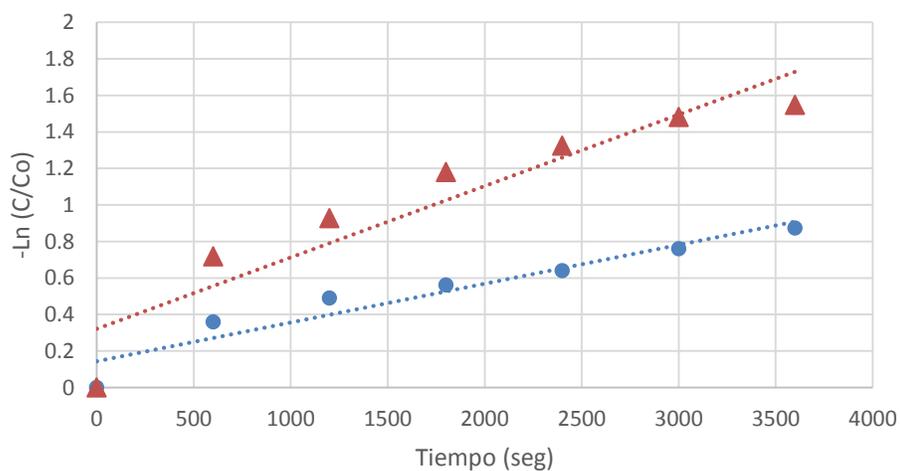
Sistema	k_{aparente}	r^2
CFS + TFH	0.00014364	0.98180263
LA + TFH	0.00025714	0.97053555

Proceso tipo Fenton homogéneo con luz (FFH)

Tiempo	DQO (mg/L)		ln (C/Co)	
	CFS+FFH	LA+FFH	CFS + FFH	LA + FFH
0	12134.60	7087.80	0	0
10	8474.26	3459.46	0.35902813	0.71726393
20	7440.74	2804.00	0.48909124	0.92732803
30	6923.98	2179.00	0.56107085	1.17950894
40	6407.22	1885.72	0.63863618	1.32406794
50	5675.14	1611.00	0.75996594	1.48151989
60	5072.25	1509.00	0.87227604	1.54692782
90	4420.00	1460.00	1.00992118	1.57993856
120	4320.00	1320.00	1.03280547	1.68074326
150	4200.00	1210.00	1.06097635	1.76775464
180	4081.80	1186.28	1.08952403	1.78755685



Tiempo	ln (C/Co)	
	CFS + FFH	LA + FFH
0	0	0
600	0.35902813	0.71726393
1200	0.48909124	0.92732803
1800	0.56107085	1.17950894
2400	0.63863618	1.32406794
3000	0.75996594	1.48151989
3600	0.87227604	1.54692782

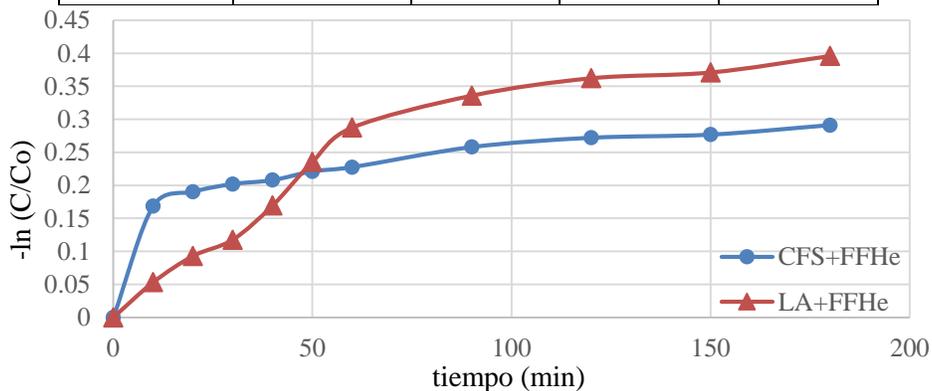


Sistema	k_{aparente}	r^2
CFS + FFH	0.00021239	0.919607
LA + FFH	0.00039083	0.8803567

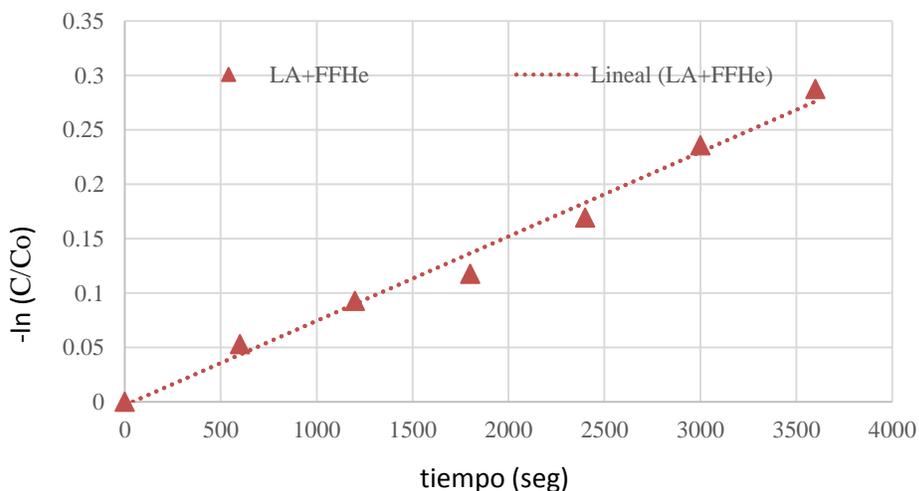
● CFS + FFH ▲ LA + FFH Lineal (CFS + FFH) Lineal (LA + FFH)

Proceso tipo Fenton Heterogéneo con luz (FFHe)

Tiempo (min)	DQO (mg/L)		ln C/Co	
	CFS + FFHe	LA + FFHe	CFS + FFHe	LA + FFHe
0	12115.025	7087.8	0	0
10	10235.280	6721.0	0.16860584	0.05313804
20	10016.705	6459.0	0.19019222	0.09290049
30	9900.000	6301.0	0.20191166	0.11766665
40	9841.845	5983.0	0.20780322	0.16945288
50	9710.700	5600.0	0.22121805	0.2356084
60	9650.000	5317.0	0.2274885	0.28746576
90	9360.980	5066.0	0.25789643	0.33582344
120	9229.835	4934.0	0.27200525	0.36222498
150	9186.120	4891.0	0.27675277	0.37097821
180	9054.975	4770.9	0.29113209	0.39583898



Tiempo (seg)	ln C/Co	
	CFS+FFHe	LA+FFHe
0	0	
600	0.16860584	No calculado
1200	0.19019222	
1800	0.20191166	
2400	0.20780322	
3000	0.22121805	
3600	0.2274885	



Sistema	k aparente	r ²
CFS + FFHe	No calculada	No calculada
LA + FFHe	7.7613E-05	0.98672165