



---

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN**

**FACULTAD DE INGENIERIA**

**UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS POR FENTON HETEROGÉNEO”**

**TESIS**

**PRESENTADA POR**

**BIOL. CINTIA SALOME CHI NOVELO**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE**

**MAESTRA EN INGENIERIA**

**OPCIÓN AMBIENTAL**

**MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO**

**2018**

AUNQUE ESTE TRABAJO HUBIERE SERVIDO  
PARA EL **EXAMEN DE GRADO** Y HUBIERE SIDO  
APROBADO POR EL **HONORABLE SÍNODO**,  
SÓLO EL AUTOR ES RESPONSABLE DE LAS  
DOCTRINAS EMITIDAS EN ÉL.

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. JUSTIFICACIÓN .....	2
3. OBJETIVO GENERAL.....	3
3.1 Objetivos específicos .....	3
4. HIPÓTESIS .....	3
5. MARCO TEORICO.....	4
5.1 Rellenos sanitarios.....	4
5.2 Lixiviados .....	6
5.2.1 Riesgos en la generación de Lixiviados.....	9
5.2.2. Características de los lixiviados en el Relleno Sanitario de Mérida. ....	10
5.3 Procesos de Oxidación Avanzada.....	12
5.4 Oxidación Fenton .....	14
5.5 Fenton Heterogéneo .....	16
5.6 Soporte Carbón Activado .....	19
5.7 Reactor flujo continuo.....	22
6. METODOLOGIA.....	24
6.1 Muestreo y caracterización de lixiviados .....	25
6.2 Preparación del carbón activado .....	25
.....	26
6.3 Determinación de las dosis óptimas de peróxido y pH. ....	27
6.4 Determinación de peróxido de hidrogeno residual.....	28
6.5 Cuantificación de la remoción de DQO y Color. ....	30
6.6 Determinación de tiempo de contacto óptimo.....	31

6.7 Cuantificación de Hierro impregnado en el carbón activado .....	31
6.8 Eficiencia de remoción de materia orgánica entre carbón tratado con HCl y Carbón con H <sub>2</sub> O. ....	33
6.9 Experimentación catalítica en el reactor de adsorción. ....	34
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	35
7.1 Determinación de dosis óptimas de peróxido de hidrógeno y pH. ....	35
7. 2 Peróxido de hidrógeno residual .....	38
7.3 Determinación del tiempo de contacto óptimo. ....	41
7.4 Impregnación del Sulfato Ferroso en Carbón Activado.....	42
7.5 Eficiencia de remoción de materia orgánica entre carbón tratado con HCl y Carbón con H <sub>2</sub> O.....	44
7.6 Determinación de la Eficiencia y Volumen tratado en la Columna de Adsorción por Fenton Heterogéneo. ....	46
8. CONCLUSIONES.....	51
9. REFERENCIAS .....	52

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características fisicoquímicas del lixiviado de la ciudad de Mérida. ....	10
Tabla 2. Principales Procesos de Oxidación Avanzada.....	12
Tabla 3. Poder de oxidación relativo para algunas especies químicas (Munter, 2001). .....	13
Tabla 4. ANOVA dos vías para DQO. ....	35
Tabla 5. Relaciones experimentales con mayores valores de remoción de DQO.....	36
Tabla 6. ANOVA de dos vías para Remoción de Color .....	37
Tabla 7. Concentraciones Fe en Carbón Líginitico.....	44
Tabla 8. Resumen estadístico para el % de remoción de materia orgánica. ....	44
Tabla 9. Porcentajes de remoción de DQO en la columna de flujo continuo. ....	47
Tabla 10. Porcentaje de Remoción de Color en la Columna de Flujo Continuo.....	49

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Interacción de Factores vs. Porcentaje de Remoción DQO .....	36
Gráfica 2. Interacción de los Factores vs. %Remoción Color .....	37
Gráfica 3. Lecturas de DQO vs. Peróxido residual. DQO 1. Corresponde a las lecturas sin tratamiento. DQO 2. Lecturas sin peróxido de hidrógeno. ....	39
Gráfica 4. Curva de Peróxido de Hidrogeno .....	40
Gráfica 5. Cinética de Tiempo vs. % Remoción DQO .....	41
Gráfica 6. Cinética de Tiempo vs % de Remoción de Color .....	42
Gráfica 7. Prueba T comparando las eficiencias de remoción de materia orgánica con carbón sometido a lavado HCl vs H <sub>2</sub> O.....	45
Gráfica 8. Oxidación de Lixiviado en la Columna de Flujo Continuo. El cuadro en la parte superior de cada punto en el gráfico marca el volumen de lixiviado tratado. ....	47
Gráfica 9. Remoción de Color en la Columna de Flujo Continuo.....	49

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Tamaños de poros en carbón activado según Kwiatkowski (2012). ....	20
Ilustración 2. Procedimiento estándar .....	24
Ilustración 4. Recolección de lixiviado en el Relleno Sanitario de la Ciudad de Mérida, Yucatán.....	25
Ilustración 3. Carbón lignítico en contacto con HCL y previo al tratamiento térmico. .	26
Ilustración 5. Determinación de peróxido de hidrógeno .....	28
Ilustración 6. Tren de tratamiento para carbón lignítico .....	32

## RESUMEN

Los lixiviados de los rellenos sanitarios son generados por la percolación de fluidos a través de los residuos sólidos municipales, por lo que se tiene una alta carga orgánica e inorgánica en esta solución. Los lixiviados del relleno sanitario de la ciudad de Mérida tienen una baja biodegradabilidad por lo que se opta por medios fisicoquímicos para su tratamiento, una alternativa es el proceso Fenton heterogéneo el cual utiliza peróxido de hidrógeno junto con sales de hierro impregnadas en carbón lignítico, durante el proceso se forman radicales hidroxilo que degradan la carga orgánica del Lixiviado.

El presente trabajo tiene como objetivo principal determinar la eficiencia y la capacidad de adsorción del carbón activado en un tratamiento de lixiviados mediante el proceso de Fenton heterogéneo en un reactor de flujo continuo, en una primera etapa de evaluación se determinaron dosis óptimas de peróxido de hidrogeno con relación al DQO de 4.5, 9.0 y 13.5. En una segunda etapa se monitoreo la calidad del lixiviado al finalizar el tratamiento por medio del método de DQO, con el objetivo de conocer su eficiencia y el volumen que se puede tratar antes de la colmatación de la columna.

En los resultados preliminares se obtuvo que las dosis óptimas de DQO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es de 13.5 junto con pH 4. El lixiviado después pasar por la columna de adsorción dio como mejor eficiencia de degradación de materia orgánica medida como DQO un 75.87% de remoción en la primera toma, su colmatación fue a las 25 horas con 15 L de lixiviado tratado. En el caso de color se pudo observar que hubo una mayor remoción. En cuanto a color su porcentaje de remoción fue de un 97.51% a las 8.30 horas.

# 1. INTRODUCCIÓN

Las altas tasas de crecimiento poblacional en el ámbito mundial representan uno de los problemas más importantes ambientalmente, esto se debe a que los recursos naturales son consumidos rápidamente y a gran escala con el fin de satisfacer el estilo de vida de actual. A nivel mundial la forma más común de disponer los residuos sólidos generados por las personas es el relleno sanitario. La capacidad que tenga el relleno sanitario determinara su vida útil; lo que a su vez influirá en el tipo de lixiviados que se generen.

Los lixiviados de los rellenos sanitarios son generados por la liberación del agua de residuos, la descomposición de los mismos y por la percolación de la precipitación pluvial a través de los estratos de residuos sólidos.

Uno de los métodos más importantes actualmente para tratar lixiviados es un Proceso de Oxidación Avanzada conocido como Fenton el cual consiste en adicionar peróxido de hidrogeno usando catalizadores como son las sales de hierro. Este método se ha vuelto popular por el costo-beneficio para tratar aguas residuales y lixiviados que no se pueden degradar biológicamente debido a sus características fisicoquímicas.

El proceso de Fenton puede dividirse en dos tipos de procedimientos dependiendo de la estado del catalizador (líquido o sólido), estas son: Fenton homogéneo y Fenton heterogéneo, respectivamente. En la primera, la solución de hierro se une junto con el peróxido para el tratamiento. En este proceso se generan muchos lodos debido a la reacción del catalizador, lo cual constituye un costoso problema operativo. Los lixiviados tratados con el proceso Fenton homogéneo no alcanzar a remover el total de la carga orgánica, por lo que se requiere de un proceso complementario como la adsorción. En este último proceso, si bien propicia una remoción casi total de carga orgánica, los sólidos suspendidos (SS) remanentes del proceso Fenton propician la rápida colmatación de las columnas de adsorción, lo que encarece el tren de tratamiento Fenton/adsorción. Una alternativa al proceso anterior es el Fenton heterogéneo que tiene como característica la poca generación de lodo, debido a que



el catalizador se encuentra adsorbido en carbón activado, mismo que remueve por adsorción los sólidos torales (ST) remanentes del lixiviado.

El presente trabajo tiene como objetivo determinar la eficiencia y el tiempo de colmatación en un tratamiento de lixiviados mediante el proceso de Fenton heterogéneo.

## 2. JUSTIFICACIÓN

Los lixiviados poseen índices de biodegradabilidad (definido como  $IB = DBO_5/DQO$ ) bajos lo cual indica que no son eficientes los procesos biológicos para su tratamiento. A mayor antigüedad del relleno, el IB es menor, por lo que se requiere de tratamientos complementarios previos y/o posteriores porque con únicamente un tratamiento biológico no se alcanzan remociones significativas de materia orgánica.

Uno de los procesos más eficientes para el tratamiento de lixiviados es el proceso Fenton (homogéneo), no obstante, se encontrado desventajas importantes para su implementación como son la generación de lodos poco densos y por tanto difíciles de remover y que no se alcanza la mineralización de toda la materia orgánica, lo que obliga a someterlo a tratamientos complementarios. Se ha probado con éxito el proceso de adsorción con carbón activado, posterior al Fenton, con el que se alcanzan remociones del 99% de materia orgánica y color pero que debido a las altas concentraciones de ST remanentes del proceso Fenton, el proceso de adsorción tienen una rápida colmatación obteniendo rendimientos de 60 litros de lixiviado tratado por kg de carbón activado (Méndez *et al.*, 2010), lo que lo hace un proceso caro.

Una variante del proceso Fenton, es el Fenton heterogéneo el cual es un tratamiento de oxidación avanzada que se basa en la utilización de sales ferrosas activando  $H_2O_2$ , formando radicales  $\cdot OH$  oxidantes. Sin embargo la diferencia radica en que el catalizador es adherido a una superficie sólida (carbón activado), esto trae como consecuencia la generación mínima de lodos por lo que se esperan obtener eficiencias de remoción de materia orgánica semejantes a la obtenidas por el proceso Fenton/adsorción pero con rendimientos superiores (May *et al.*, 2013).

### **3. OBJETIVO GENERAL**

Determinar la eficiencia y la capacidad de adsorción del carbón activado en un tratamiento de lixiviados mediante el proceso de Fenton heterogéneo en un reactor de flujo continuo.

#### **3.1 Objetivos específicos**

- Determinar las dosis de peróxido, pH y tiempo de contacto óptimos para el tratamiento de lixiviados con el proceso Fenton Heterogéneo.
- Determinar el peróxido residual de cada tratamiento para su eliminación.
- Cuantificar el grado de impregnación del sulfato de hierro en el carbón activado modificado para el proceso de Fenton heterogéneo.
- Determinar la eficiencia del tratamiento de lixiviados mediante el proceso de Fenton heterogéneo.
- Determinar el volumen de lixiviado tratado hasta la colmatación de la columna de adsorción.

### **4. HIPÓTESIS**

El proceso Fenton heterogéneo puede obtener eficiencias de remoción de materia orgánica de lixiviados semejantes a los del proceso Fenton homogéneo/adsorción pero con un mayor volumen de efluente tratado antes de la colmatación del soporte de carbón activado modificado.

## 5. MARCO TEORICO

### 5.1 Rellenos sanitarios

El relleno sanitario es la forma de disposición de residuos sólidos domésticos más común, se cree que aproximadamente el 95% de los residuos sólidos a nivel mundial son dispuestos de esta forma. Existe una gran variedad en las formas en que se lleva esta técnica, muchas veces en forma defectuosa, inclusive la composición de los propios residuos sólidos varía sustancialmente de lugar, además de cambiar las condiciones climáticas y ambientales (Borzacconi *et al.*, 1996; Li *et al.*, 2010).

A pesar de la creciente conciencia mundial sobre la necesidad de reducir, reusar y reciclar los materiales que fluyen a través de la sociedad, la implementación real de estas políticas ha encontrado numerosos obstáculos que han impedido su materialización. Parte del problema se encuentra en la poca internalización de los costos ambientales en que se incurre en la producción de bienes que finalmente se descartan convirtiéndose en residuos. La comparación final sobre qué hacer con un bien descartado se hace en términos de las alternativas para su manejo final, mas no en los impactos ambientales que generó su producción, distribución y uso, siendo con frecuencia la alternativa más económica su disposición en un relleno sanitario (Giraldo, 2001) .

La cantidad y componentes de residuos que llegan a un relleno sanitario dependerán de las técnicas de manejo de los residuos que han sido aplicadas como parte de un sistema de manejo integral. Los rellenos sanitarios han sido y continuarán siendo en el futuro próximo, elementos esenciales de los sistemas de manejo integral de los residuos sólidos, siempre y cuando se ubiquen en lugares apropiados, se diseñen, construyan y operen de manera segura y ambientalmente adecuada (SEMARNAT, 2012).

De acuerdo con la SEMARNAT (2012) en México se generaron alrededor de 41 millones de toneladas de residuos sólidos urbanos (RSU), lo que equivale a cerca de

112.5 mil toneladas diarias. Los RSU son un problema que se incrementa con el paso del tiempo dado e incremento poblacional, falta de acciones de reciclaje y mayor consumo entre otras (SEMARNAT, 2012) .

Para el año 2012 la generación nacional de RSU per cápita fue de 0.852 kg/hab/d (SEDESOL, 2012). De la cantidad de RSU que es enviada a disposición final; el 60.54% es dispuesta en rellenos sanitarios y sitios controlados, el 15.93% en tiraderos a cielo abierto y el 2.07% restante se desconoce dónde se deposita.

El número de rellenos sanitarios en el país ha crecido de manera significativa en los últimos años. Entre 1995 y 2011 su número se incrementó de 30 a 196, pasando la capacidad de almacenamiento total de 5.95 a 26.14 millones de toneladas. En 2011, se contaba además en el país con 20 rellenos de tierra controlados. En la actualidad, todas las entidades cuentan con rellenos sanitarios para disponer sus residuos; los estados que cuentan con más rellenos son Puebla (17), Nuevo León (14), Guanajuato (12) y Tamaulipas (11), mientras que el Distrito Federal y Aguascalientes cuentan con un relleno sanitario (SEMARNAT, 2012).

En general, los avances en materia de rellenos sanitarios se han dado principalmente en las grandes ciudades. Cuando se analiza la disposición adecuada de los residuos por tipo de localidad, en 2011 el 90% de las zonas metropolitanas disponían adecuadamente sus residuos, es decir, en rellenos sanitarios y sitios controlados, mientras que tan sólo el 13% en las localidades rurales o semiurbanas lo hacía de la misma manera (SEMARNAT, 2012).

De acuerdo a las estadísticas del estado Yucatán, diariamente se generan 1,578 toneladas de basura, de las cuales, 812 toneladas se disponen en el relleno sanitario de la ciudad de Mérida. En Mérida se estima una generación per cápita de residuos sólidos urbanos de 0.843 kg/d. La totalidad de los residuos recolectados en la ciudad se destinan al sitio de disposición final el cual se construyó en 1997 e inició operaciones en 1998 (SEDUMA, 2009).

La ciudad de Mérida cuenta con un sitio de disposición final tipo A (soporta más de 100 t/d) de acuerdo a la NOM-083-SEMARNAT-2003. Se encuentra al oeste del centro de Mérida, fuera del anillo Periférico con una superficie de 190,000 m<sup>2</sup>.

Una de las principales problemáticas de los rellenos sanitarios son las grandes cantidades de lixiviados que se generan por escorrentía del agua de los mismos residuos o por la lixiviación cuando existen precipitaciones naturales, generando un líquido que por su composición química heterogénea lo hace potencialmente dañino y peligroso (Yanyu *et al*, 2011).

## 5.2 Lixiviados

El lixiviado es un agua que se ha contaminado por componentes de los residuos cuando se infiltra a través de un sitio de disposición de residuos. Contiene constituyentes de desecho que son solubles, que no son retenidos por el suelo y que no son degradados químicamente o bioquímicamente. Algunos de los constituyentes potencialmente dañinos del lixiviado son producto de transformaciones químicas o bioquímicas de los residuos (Manahan, 2006). Los lixiviados en el relleno arrastran a su paso material disuelto, en suspensión fijo o volátil, lo que provoca que tenga elevadas cargas orgánicas y un color que varía desde café-pardo-grisáceo cuando están frescos hasta un color negro viscoso cuando envejecen.

El lixiviado de los rellenos sanitarios se ha considerado como uno de los mayores problemas ambientales debido al contenido de contaminantes de origen orgánico, inorgánico y metales pesados presentes en el relleno, así como su potencial tóxico (Yalili *et al.*, 2007). Esta calidad en los lixiviados es debido a varios factores, entre los que se encuentran: el grado de compactación de los desechos, el grado de humedad inicial de la basura, el tipo de material de cubierta de las celdas, la precipitación pluvial, humedad atmosférica, temperatura, evaporación, evapotranspiración, escurrimiento, infiltración y la capacidad de campo de relleno (García, 2006). Incluso las características de un lixiviado pueden variar incluso dentro del mismo relleno sanitario dado que pueden coexistir etapas aerobias de los frentes de trabajo de los rellenos, con las fases

acidogénicas de las primeras semanas del relleno y con las metanogénicas que siguen a la fase ácida (Méndez *et al.*, 2002).

La composición de los lixiviados puede clasificarse en diferentes grupos según (Robles, 2005):

- Fracción mineral. Se compone especialmente de cloruros, hidrógeno-carbonatos, nitratos, iones de amonio, sodio, potasio y, 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. Se encuentran ácidos grasos volátiles (ácidos acético, propiónico y butírico), los cuales representan generalmente la mayor parte de la carga orgánica.
- La fracción orgánica estabilizada. Esta se constituye de compuesto fúlvicos y húmicos, los cuales son moléculas orgánicas complejas de origen natural muy poco biodegradables.
- La fracción orgánica xenobiótica, constituida principalmente de compuestos sintetizados por el hombre.

Por tanto la concentración y composición de contaminantes en el lixiviado de un relleno sanitario varía grandemente debido al tiempo de almacenamiento, al igual que con el tipo de relleno sanitario que se tenga. Los lixiviados pueden clasificarse en tres categorías dependiendo de su edad:

- Lixiviados jóvenes : menores a 5 años
- Lixiviados intermedios: de 5 a 10 años
- Lixiviados estabilizados: mayores a 10 años

Siempre habrá una parte de los lixiviados que sea considerado joven, mientras que otras partes del relleno tienen lixiviado maduro correspondiente a las que tienen uno años y otras lixiviados viejos, con más de diez años (Giraldo, 2001).

El lixiviado de los rellenos contiene un gran número de compuestos específicos, que se relacionan con altas concentraciones materia disuelta (DBO, DQO, TOC), tóxicos (TOX) y metales, altas concentraciones de color, olor y turbiedad y un pH bajo (Yu, 2007) .

Los lixiviados jóvenes se caracterizan por altas concentraciones de DBO (4000-13000 mg/L), DQO (30,000-60,000 mg/L), concentraciones moderadas de nitrógeno amoniacal (500 – 2000 mg/L), altos valores del Índice de Biodegradabilidad (0.4 a 0.7) y pH bajos (aprox. 4) con ácidos grasos volátiles en sus constituyentes. Con el incremento de la edad del relleno y descomposición de los ácidos grasos volátiles en el lixiviado del relleno por bacterias anaerobias en un periodo de 10 años los lixiviados viejos son catalogados como estables y tienen características como baja DQO (< 4000 mg/L), pH levemente básico (7.5-8.5), bajos valores de IB (< 0.1) y compuestos de alto peso molecular (Li *et al.*, 2010).

Según Yu (2010) existen diferentes procesos unitarios que han demostrado un eficaz tratamiento de lixiviado. Son clasificados en las siguientes categorías:

- Tratamientos físicos: filtración, adsorción, intercambio iónico, filtración por membrana, evaporación, coagulación – floculación – sedimentación, oxidación química – reducción.
- Tratamientos biológicos: reducción aerobia de DBO, reducción anaerobia de DBO, Reducción biológica de nitrógeno.
- Sistema de Tratamiento Naturales: asimilación – infiltración.

### 5.2.1 Riesgos en la generación de Lixiviados

La problemática de los lixiviados en rellenos sanitarios es la falta de instalaciones seguras y adecuadas que eviten su percolación, llegando a afectar al medio exterior como son terrenos adyacentes, mantos freáticos, ríos, lagos, y otros (Robles, 2005).

En los suelos kársticos es un hecho la infiltración de los lixiviados de los rellenos sanitarios debido a que presentan fracturas y una alta porosidad, lo que conlleva a cambios en la composición química del agua subterránea. El agua contaminada por el lixiviado presenta altos grados de mineralización causado por concentraciones altas de cloro y sodio, además de bajas concentraciones de oxígeno disuelto. La mineralización es seguida por un decremento de los iones calco-carbonicos ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ), además de aumentar los valores de pH (Vadillo, Andreo, & Carrasco, 2005).

Debido a la heterogeneidad de un medio kárstico que se caracteriza por las discontinuidades del acuífero formando una red de conductos y áreas fragmentadas es posible un transporte de contaminantes a diferentes distancias del punto de contaminación.

Knox y Jones (1979) mencionan que los efectos tóxicos inmediatos pueden estar ligados a la modificación del pH, si el medio es ácido favorece la toxicidad de los sulfuros. El incremento de materia orgánica puede originar desarrollo de bacterias y hongos, estos organismos disminuyen la tasa de oxígeno disuelto provocando alteraciones en los sistemas acuáticos, en suma a lo anterior la aportación de nitrógeno en forma de amoníaco aporta nutrientes suplementarios que permiten el crecimiento de plantas acuáticas y, por consiguiente, favorecen la eutrofización en los cuerpos de agua (Como es citado en Robles, 2005).

Algunos efectos a largo plazo dependen del medio afectado como es la degradación de materia orgánica y la oxidación de amoníaco en nitratos, pero también puede ocasionar daños a diversos tipos de organismos ya que ciertos contaminantes son lipófilos con lo que se acumulan en tejidos grasos afectando a su vez a la cadena trófica (Robles, 2005).



## 5.2.2. Características de los lixiviados en el Relleno Sanitario de Mérida.

El relleno sanitario tiene un sistema de control y extracción de lixiviados el cual consiste en la captación y conducción de los lixiviados a una laguna de evaporación. Esta laguna tiene la función de reducir el volumen de los lixiviados por evaporación además de su recirculación sobre el relleno con la finalidad de ayudar a los procesos de degradación (Archundia, 2001). Debido a la forma de operación del relleno, en las lagunas de evaporación se mezclan lixiviados de diferentes edades (mayores a 4 años); esto trae como consecuencia que la composición de los lixiviados almacenados posean una mezcla de las características fermentación ácida y metanogénica (Cachón, 2002).

Para conocer sus características fisicoquímicas con el fin de tratarlo se han realizado diversos trabajos de investigación, la tabla 1 reúne su caracterización en cuatro años diferentes para dar un panorama general de su composición.

*Tabla 1. Características fisicoquímicas del lixiviado de la ciudad de Mérida.*

PARÁMETRO	PROMEDIO REPORTADO			
	R.S.M. 2002	R.S.M. 2005	R.S.M. 2012	R.S.M. 2013
<b>pH</b>	8.40	8.07	8.30	8.70
<b>Temperatura (°C)</b>	n.r.	28.66	24.90	26.30
<b>Conductividad (ms/cm)</b>	n.r.	17.90	29.40	20.30
<b>Turbiedad (NTU)</b>	108.00	n.r.	45.80	169.30
<b>Color (U Pt- Co)</b>	n.r.	n.r.	5788.00	13066.70
<b>Alcalinidad (mg/L de CaCO<sub>3</sub>)</b>	6857.00	659.00	n.r.	7489.00
<b>Nitrógeno total (mg/L)</b>	1659.00	1077.00	2312.50	6933.33
<b>Cloruros (mg/L Cl<sup>-</sup>)</b>	n.r.	3660.00	n. r.	5065.00
<b>Fósforo (mg/L)</b>	27.74	51.00	n.r.	51.70

PARÁMETRO	PROMEDIO REPORTADO			
	R.S.M. 2002	R.S.M. 2005	R.S.M. 2012	R.S.M. 2013
<b>ST (mg/L)</b>	12810.00	12116.00	n.r.	17906.00
<b>STV (mg/L)</b>	3839.00	3776.00	n.r.	5465.00
<b>SST (mg/L)</b>	73.00	127.00	192.00	209.60
<b>SSV (mg/L)</b>	51.00	95.00	133.00	158.00
<b>DQO total (mg/L)</b>	5764.00	4750.00	12680.00	8855.00
<b>DQO soluble (mg/L)</b>	5532.00	3980.00	1150.00	8556.70
<b>DBO<sub>5</sub></b>	1652.00	306.00	342.00	907.33
<b>IB</b>	0.286	0.06	0.02	0.102

n.r. No se reporta en el documento.

\*RSM. Relleno Sanitario de la Ciudad de Mérida.

R.S.M. (2002) Cachón S., R.S.M. (2005) Salazar J., R.S.M. (2012) Ku D., R.S.M. (2013) Medina A.

### 5.3 Procesos de Oxidación Avanzada

Un grupo de procesos adecuado para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas, especialmente útiles para la degradación de compuestos no biodegradables, son los procesos de oxidación avanzada (POAs), también llamados tecnologías de oxidación avanzada (TOAs). La mayoría utilizan una combinación de agentes oxidantes fuertes ( $H_2O_2$ ,  $O_3$ ) con catalizadores (iones de metales en transición) y la irradiación (Munter, 2001; Stasinakis, 2008). Los principales métodos son enlistados en la siguiente tabla:

Tabla 2. Principales Procesos de Oxidación Avanzada.

Peróxido de hidrógeno/UV	Ozono/dióxido de titanio
Peróxido de hidrógeno/ozono	Reacciones Fenton
Dióxido de titanio/UV	Sonólisis
Ozono/UV	Ozono sonólisis
Ozono/Uv/Peróxido de hidrogeno	Oxidación catalítica
Ozono/Dioxido de titanio/Peróxido de hidrógeno	Oxidación en agua supercrítica

Los POAs se basan en la generación *in situ* de especies químicas con un alto poder de oxidación como los radicales hidroxilo ( $OH\cdot$ ), oxidante químico de carácter no selectivo y con un elevado potencial de oxidación capaz de reaccionar rápidamente con muchos compuestos orgánicos y dependiendo de su naturaleza dos tipos de reacciones se llevan a cabo: el radical hidroxilo puede extraer un átomo de hidrogeno del agua con respecto a los alcanos y alcoholes o, se puede adherir al contaminante en el caso de compuestos aromáticos y alquenos (Munter, 2001; Primo, 2008).

Los principales objetivos de la aplicación de los POAs son:

- Mineralización de los contaminantes, especialmente los orgánicos recalcitrantes, hasta su completa transformación en dióxido de carbono, agua y aniones inorgánicos, evitando la formación de subproductos o residuos (procesos de carácter destructivo).

- Degradación de contaminantes orgánicos en compuestos más biodegradables y menos tóxicos (pretratamiento antes de un proceso biológico).
- Eliminación de color y olor.
- Desinfección.

La oxidación química convierte la estructura molecular de contaminantes dañinos a contaminantes sin peligro o componentes menos tóxicos: son más estables, menos móviles, y/o inertes. Los agentes oxidantes más comunes son ozono, peróxido de hidrógeno, hipoclorito, cloro, dióxido de cloro y radiación UV. Estos oxidantes son capaces de la destrucción de los compuestos químicos tóxicos o la mayoría de estos; otros compuestos orgánicos se degradan parcialmente para un tratamiento posterior de biorremediación (Yu, 2007). Sin embargo el radical hidroxilo tiene un gran poder oxidativo (tabla 3) que actúa rápidamente con la mayoría de compuestos orgánicos.

*Tabla 3. Poder de oxidación relativo para algunas especies químicas (Munter, 2001).*

<i>ESPECIES OXIDANTES</i>	<i>PODER DE OXIDACIÓN RELATIVO</i>
<i>Cloro</i>	1.00
<i>Ácido hipocloroso</i>	1.10
<i>Permanganato</i>	1.24
<i>Peróxido de hidrógeno</i>	1.31
<i>Ozono</i>	1.52
<i>Oxígeno atómico</i>	1.78
<i>Radical hidroxilo</i>	2.05
<i>Orificio de carga positiva sobre el dióxido de Titanio, <math>TiO_2^+</math></i>	2.35

Los POAs son adecuados para la destrucción de contaminantes orgánicos disueltos tal como hidrocarburos halogenados (tricloroetano, tricloretileno), compuestos aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno, xileno- BTX), pentaclorofenol (PCP), detergentes, pesticidas, etc. Igualmente son usados para oxidar contaminantes como

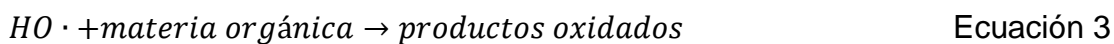
cianuro, sulfuros y nitrito. Cuando estos procesos se aplican de manera adecuada pueden reducir concentraciones de contaminantes desde cientos partes por millón (ppm) hasta llegar al orden de partes por billón (Munter, 2001).

## 5.4 Oxidación Fenton

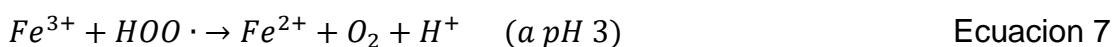
Una de las alternativas más eficientes en cuanto al costo-beneficio es la oxidación por el proceso Fenton, el cual consiste en adicionar peróxido de hidrógeno al agua residual en presencia de sales de hierro, generando especies que son fuertemente oxidantes con respecto a compuestos orgánicos  $\cdot\text{OH}$  que es considerado como la clave para la oxidación de especies (Li *et al.*, 2010).

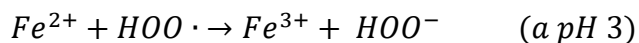
Este reactivo fue descubierto por Henry J. H. Fenton a finales del siglo XIX. En cualquiera de sus varias formas, este sistema está siendo el más usado en el tratamiento de aguas y suelos contaminados. Suelen dividirse en Fenton y Foto-Fenton; se diferencian principalmente en que el segundo se basa en la adición de radiación (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) (Primo, 2008).

La reacción Fenton inicia con el catalizador de hierro (II) y el peróxido de hidrógeno, en un medio ácido da paso a la oxidación del hierro (III) y la formación de radicales OH $\cdot$  esta reacción tiene lugar de forma espontánea y en ausencia de luz. Las reacciones principales son las siguientes (Ramirez *et al.*, 2007):



Simultáneamente a la genuina reacción de fenton otros procesos pueden ocurrir y son considerados como indeseables (Ecuaciones 4-8) debido a que presentan un desperdicio de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin llegar a la formación de radicales hidroxilos (Navalon *et al.*, 2010).





Ecuación 8

El uso de Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante en el tratamiento de agua residual es atractivo debido a lo siguiente:

- 1) El hierro es altamente abundante y no es un elemento tóxico.
- 2) El peróxido es de fácil manejo y benigno en al medio ambiente.

Se ha demostrado que el reactivo Fenton es capaz de destruir diferentes tipos de fenoles, nitrobenzenos y herbicidas en agua, así como de reducir la DQO del agua municipal. También se ha considerado su potencial como oxidante en suelos contaminados. Se ha demostrado que PCP (Feniciclina) y trifluralina son grandemente degradadas, mientras que hexadecano y Dieldrin son parcialmente transformado en suelos en una suspensión acida (Munter, 2001).

Los parámetros que afectan el proceso Fenton son el pH de la solución, las cantidades de los iones férricos, las concentraciones de peróxido, las concentraciones de contaminantes y la presencia de otros iones. El pH óptimo para el reactivo Fenton varía entre 2 y 4; a pH más alto los iones Fe<sup>2+</sup> son inestables y son fácilmente transformados a iones Fe<sup>3+</sup>, formando complejos con hidroxilo. Sin embargo bajo condiciones alcalinas el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pierde su poder oxidativo debido a su descomposición en oxígeno y agua. Debido a lo anterior, el ajuste del pH de las aguas residuales generalmente es necesaria antes del tratamiento con los procesos Fenton (Stasinakis, 2008).

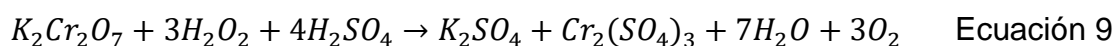
El proceso Fenton ha sido usado en el tratamiento de diferentes tipo de agua residual como lo es la industria manufacturera, blanqueo de celulosa, procesamiento de productos agrícolas y producción química. Por otra parte el tratamiento biológico de agua residual puede ser mejorado en adición del pretratamiento con Fenton (Stasinakis, 2008).

El mecanismo de Fenton homogéneo generalmente es aceptado como pretratamiento, sin embargo tiene sus desventajas como es la generación de lodo hidróxido férrico y la necesidad de pH con valores bajos. En suma a lo anterior si se pretende utilizar la prueba de Demanda Química de Oxígeno (DQO) para la cuantificación de remoción

de materia orgánica se tiene que contemplar que el peróxido de hidrógeno causa una interferencia en la cuantificación de la prueba.

La Demanda Química de Oxígeno es definida como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con la muestra en condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumido es expresado en términos de equivalentes de oxígeno y debido a sus propiedades químicas el ion dicromato es utilizado como oxidante (APHA-AWWA-WPCF, 2005).

El peróxido de hidrógeno interfiere en la DQO consumiendo agentes de oxidación, como es el dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), lo que lleva a sobre estimar las mediciones de DQO. El peróxido de hidrógeno es consumido durante el análisis de DQO por la siguiente reacción de oxidación con el dicromato de potasio (Lee *et al.*, 2011):



El valor de DQO teórico para 1 g de  $H_2O_2$  basado en la Ec. (9) es de 470.6 mg, lo cual hace que la relación de sobreestimación sea de 0.47 mg/L de DQO por mg de peróxido de hidrógeno (Lee *et al.*, 2011).

Debido a que la reacción de Fenton está diseñada para la utilización de peróxido existe la posibilidad que no se degrade, por lo que es necesario cuantificar el peróxido residual o eliminarlo de alguna manera.

## 5.5 Fenton Heterogéneo

Una variante del proceso Fenton, es el proceso Fenton heterogéneo el cual usa catalizadores (sales de hierro) fijadas a un soporte sólido para mantener el hierro en el sistema, constituyendo la denominada oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno. Los catalizadores fueron definidos por J.J. Berzelius (1836) como compuestos que aumentan la velocidad de las reacciones químicas pero que no se consumen en el transcurso de las mismas. Estos procesos catalíticos se dan en función de la fase en la que se encuentre el catalizador en relación con reactivos y productos, se pueden clasificar en homogéneos y heterogéneos (Cordero y Rodríguez, 2008).

Los catalizadores homogéneos suelen ser especies en disolución (líquido o gases), encontrándose entre los más importantes los catalizadores ácido-base y los de óxido reducción. En contraste los catalizadores heterogéneos son normalmente sólidos, en cuya superficie tienen lugar las reacciones químicas entre especies líquidas o gaseosas, lo que hace que la superficie de la interface sólido/fluido tenga una gran importancia en estos procesos (Cordero y Rodríguez, 2008).

El Proceso de oxidación heterogénea avanzada generalmente usa catálisis para llegar a la degradación de los componentes, tiene como ventaja de separar el producto con mayor facilidad (Poyatos *et al.* 2010). Esta catálisis debe tener ciertas características:

- 1) Alta actividad.
- 2) Resistencia a contaminantes y estabilidad a largo plazo con altas temperaturas.
- 3) Estabilidad mecánica y resistencia al desgaste.
- 4) Estabilidad física y química bajo un rango variable de condiciones.

Las catálisis pueden ser clasificadas como:

- Catalizadores oxido-metal. Son apoyados en una superficie de óxido metálico ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , y  $\text{CeO}_2$ ) o sobre carbón activado. Además, pretratamientos como calcinación, sulfurización o reducción son un factor importante en la actividad catalítica y estabilidad del catalizador.
- Catalizadores metálicos. Los catalizadores comúnmente usados son: Ti, V, Cr, Mn, Zn y Al los cuales son muy estables. En contraste con Fe, Co, Ni y Pb que corresponden a un grupo de mediana estabilidad.
- Catalizadores Organometálicos. Comparado con otros catalizadores, los organometales tienen la ventaja de ser menos tóxicos si se lixivian el efluente durante el proceso de tratamiento catalítico, y muestran una mayor actividad en algunos casos.

Según Poyatos (2010) las principales funciones de los soportes de los catalizadores son los siguientes:

- Incrementar el área superficial del catalizador.



- Disminuir la sinterización y mejorar la hidrofobicidad así como la estabilidad térmica, hidrolítica y química del material de catálisis.
- Controlar la vida útil del catalizador.

La diferencia entre el Fenton homogéneo y heterogéneo radica que los catalizadores previamente mencionados son impregnados por diversos métodos en soportes, los cuales establecen enlaces iónicos entre los soportes y los catalizadores. Los soportes con mayor eficiencia en las reacciones de Fenton heterogéneo según Navalón y Colaboradores (2010), y Kwiatkowski (2012) son los siguientes:

- Arcillas. Las arcillas son minerales abundantes de manera natural y en algunas minas pueden ser obtenidas con una alta pureza. Entre sus ventajas esta que debido a su pureza no es necesario preparar demasiado las muestras en el laboratorio; sin embargo para el proceso Fenton se pueden modificar para adicionarle metales a su estructura. El proceso Fenton puede llevarse a cabo mediante capas de arcillas en donde la estructura está delimitada por aluminosilicato debido a un exceso de carga negativa, esta fuerza interactúa fuertemente por las fuerzas electrostáticas con cationes de equilibrio de carga, típicamente por iones de metales alcalinos situados en el espacio entre capas. A pesar de que las arcillas están constituidas por hojas con una gran superficie del espacio interlaminar generalmente no es accesible a cualquier sustrato debido a la fuerte interacción electrostática entre las hojas; por lo tanto, ha habido un gran interés en hacer accesible este espacio interlaminar mediante cationes usados como “pilares” entre capas, usando calcinación con cationes de polialuminio.
- Zeolitas. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos cuya estructura de canales denominados microporos están abiertos a la superficie externa de la partícula que permite la transferencia de masa desde el exterior al interior del cristal. Dependiendo de las dimensiones de los microporos las zeolitas se clasifican en tamaño pequeño, mediano y grande de los poros cuando los canales están constituidos por ocho, diez y doce átomos de oxígeno respectivamente. La

encapsulación compleja de las zeolitas ha sido una estrategia frecuente para desarrollar activos catalizadores tipo Fenton, este consiste en la encapsulación de metales con complejos (Salen H<sub>2</sub>). El término Salen corresponde al compuesto formado a partir de la condensación de etilendiamina con salicilaldehído.

- Sílices. Las Sílices de mesoporos han sido usados para intercambio iónico y como soporte catalítico. El material que tiene mayor afinidad de las sílices para el proceso Fenton es la sílice SBA-15 con un tamaño de poro bastante amplio de 10 nm y además cuenta con una gran estabilidad estructural por lo que se puede usar en suspensiones acuosas. Ha sido reportado que las nanopartículas de óxido de hierro incorporadas a la recubierta de alumina del SBA-15 presentan una gran actividad como catalizadores para la degradación del colorante 5 negro y el fenol.
- Carbón activado. Cuando los átomos de carbono elemental se agregan pueden construir materiales como el carbón negro (CN), carbón activado (AC) y nanotubos de carbón (CNT) que tienen sus propias características y una amplia gama de aplicaciones. El uso del carbón activado en el proceso Fenton heterogéneo se ha realizado con diversos catalizadores de hierro impregnándolos en los poros con el objetivo de evitar tanto la separación como la aumentar una regeneración del carbón.

## 5.6 Soporte Carbón Activado

El carbón activado tiene muchas aplicaciones como absorbente de contaminantes en agua y en aire, además de soporte catalítico en industrias químicas y petroquímicas debido a su alta superficie específica, porosidad, inercia química, estabilidad térmica y grupos funcionales superficiales. Los poros del carbón activado pueden ser clasificados en tres tipos: poros con diámetros menores de 2 nm (microporos), poros con diámetros mayores de 50 nm (macroporos) y poros entre estos valores (mesoporos). El carbón activado que cuentan con una mayor cantidad de microporos muestra una capacidad de absorción mayor comparado con otros tipos de carbón activado (Kwiatkowski, 2012).

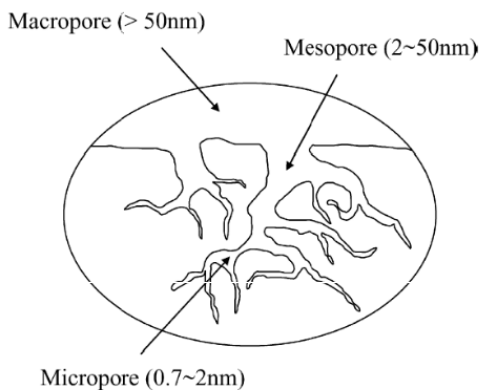


Ilustración 1. Tamaños de poros en carbón activado según Kwiatkowski (2012).

Su capacidad de adsorción se debe no solamente a su gran área específica sino también a su naturaleza, la cual depende considerablemente el proceso de oxidación-activación empleado para preparar el carbón activado. En solución acuosa el carbón activado tiene un comportamiento anfotérico, esto significa que la carga de su superficie depende del pH de la solución, este comportamiento es muy importante en la adsorción de solutos débiles, por que estos se pueden adsorber como moléculas disociadas o sin disociarse (Ramos *et al.*, 2002).

En el área de tratamiento de aguas es una de las mejores tecnologías para la remoción de varios compuestos orgánicos, entre los que destacan los solventes aromáticos, aromáticos polinucleares, aromáticos clorados, surfactantes, compuestos fenólicos, pesticidas, herbicidas, aminas aromáticas y alifáticas de alto peso molecular y colorantes orgánicos solubles (Ramos *et al.*, 2002; Huy *et al.*, 2011).

El carbón activado se ha probado como un efectivo soporte y material de adsorción junto con el proceso Fenton para la remoción de contaminantes y materia orgánica (Gomes *et al.*, 2010). La adsorción se puede describir como la transferencia de un soluto a un gas o líquido (adsorbato) hacia la superficie de un sólido (adsorbente) en donde el soluto es retenido como resultado de atracciones intermoleculares con las moléculas sólidas (Méndez *et al.*, 2002).

El Fenton heterogéneo junto con el uso del carbón lignítico se ha utilizado en tratamiento para la eliminación o degradación de fenoles, colorantes, tratamiento de aguas residuales, herbicidas y lixiviados. (Ramirez *et. al* 2007; Rey *et al.* 2009; Fonteca *et. al* 2011, Galeano *et al.* 2011). El carbón usado para el método del fenton heterogeneo usualmente sufre modificaciones para hacerlo mas eficiente en la remoción de contaminantes. En el estudio realizado por Rey (2010) menciona los siguientes métodos para la modificación de carbón lignítico:

- En primer lugar, el hecho de que los carbónes activos puedan contener cierta concentración de elementos metálicos en su composición podría llegar a afectar a su comportamiento o en la reacción estudiada, debido a esto se debe contemplar un tratamiento con ácido clorhídrico con el fin de eliminar o, al menos reducir, la cantidad de elementos metálicos en la composición del carbón activo.
- Para adherir el catalizador al soporte se menciona el método de la impregnación húmeda incipiente, el cual consiste en llenar todos los poros del soporte con una disolución del precursor del metal correspondiente, con suficiente concentración para alcanzar en el catalizador final el valor de recubrimiento del metal deseado.
- Finalizando con la incorporación de la fase activa en el correspondiente soporte, un tratamiento termico a altas temperaturas <<calcinación>> estabiliza la fase activa de hierro.

El proceso fenton heterogeneo para lixiviados descrito por Galeano y colaboradores (2011) usa arcillas impregnadas con una solución de Al/Fe y reporta un 50% de remoción de DQO con el método Batch, sin embargo Medina (2013) y May (2013) han reportado remociones de DQO mayores del 90% con carbón lignítico modificado en reactores tipo batch. Debidos a la magnitud del volumen de lixiviado que se genera en los rellenos sanitarios, es importante detectar el volumen que se puede tratar mediante reactores de flujo continuo con carbones modificados.

## 5.7 Reactor flujo continuo

Un reactor químico es una unidad de proceso diseñada para llevar a cabo una o varias reacciones químicas. Esta definición generalmente implica un sistema bien delimitado, casi siempre un recipiente cerrado, con líneas de entrada y salida claramente especificadas (Heredia y Huacho, 2012).

Con base en consideraciones acerca del flujo y mezclado de los reactores se definen tres tipos. El primero es el reactor tipo Batch que no es más que un reactor donde no hay flujo de entrada ni de salida. El segundo tipo de reactor es el completamente mezclado que como su nombre lo indica tiene una mezcla homogénea y además flujos continuos de entrada y salida. El tercero es un reactor tipo pistón se caracteriza por que el fluido a través de él es ordenado, sin que ningún elemento del mismo sobrepase o se mezcle con cualquier otro elemento situado antes o después de aquel, esto es, no hay mezcla en la dirección de flujo. Como consecuencia, todos los elementos de fluido tienen el mismo tiempo de residencia dentro del reactor (Vázquez, 2005).

Las columnas de adsorción se asemejan a los reactores tipo pistón, su objetivo es reducir la concentración en el efluente para que no exceda un valor predeterminado de ruptura. Las columnas de flujo continuo presentan algunas ventajas respecto a los reactores tipo lote, ya que las velocidades de sorción dependen de la concentración del soluto en la solución a tratar. En este tipo de columnas, una capa determinada de adsorbente se encuentra en contacto continuo con solución “fresca” de adsorbato; consecuentemente, la concentración de la solución en contacto con el sólido es relativamente constante y alta, lo cual da como resultado una capacidad máxima de adsorción del sólido según lo previsto por las isoterma (Almazan, 2013).

Bajo las condiciones de operación mencionadas, el contaminante adsorbido se acumula en la parte superior de la capa fija de adsorbente hasta que la misma cantidad se encuentre en equilibrio con la concentración de contaminante en el influente. En este momento, dicha parte del adsorbente está cargada a su máxima capacidad lo que indica que está agotada. Por debajo de esta zona, se encuentra una segunda zona donde ocurre la adsorción dinámica, llamada zona de transferencia de masa, y su profundidad depende de varios factores, como del contaminante en cuestión

características del adsorbente y factores hidráulicos, entre otros. Una vez formada, la zona de transferencia de masa se mueve hacia abajo a través de la columna hasta que alcanza el fondo y la concentración de contaminante en el efluente comienza a incrementarse. Una vez que esto ocurre, se produce la <<ruptura>> del contaminante, que puede apreciarse como un incremento en la concentración del efluente (Almazan, 2013).

El estudio realizado tuvo como objetivo determinar la eficiencia y la capacidad de adsorción de una columna de adsorción empacada con carbón lignítico modificado para el proceso de Fenton heterogéneo hasta llegar al punto de ruptura.

## 6. METODOLOGIA

En la ilustración 2 se muestra la metodología para cumplir con los objetivos planteados en la investigación.

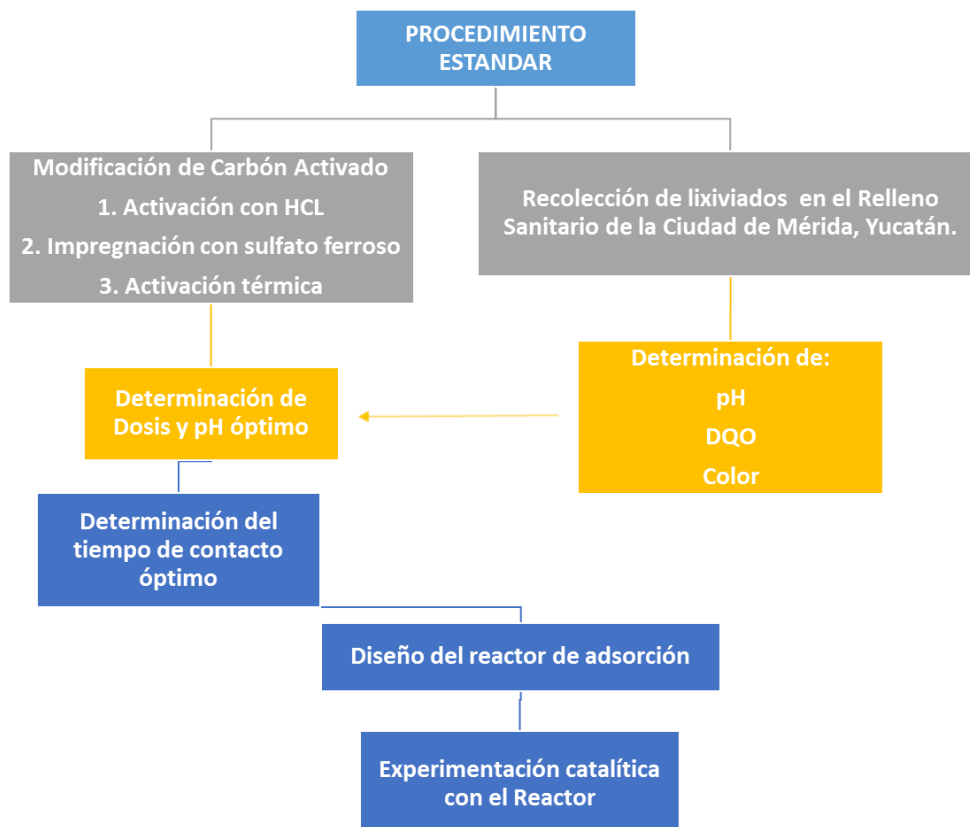


Ilustración 2. Procedimiento estándar

## 6.1 Muestreo y caracterización de lixiviados

Los lixiviados utilizados para la experimentación se recolectaron en las lagunas de evaporación del relleno sanitario de la ciudad de Mérida, situadas en el km 1.5 de la Carretera Susulá-Chalmuch. Se realizaron dos muestreos de lixiviados, el primero el 29 de octubre de 2015 y el segundo el 10 de marzo de 2016.



*Ilustración 3. Recolección de lixiviado en el Relleno Sanitario de la Ciudad de Mérida, Yucatán.*

La caracterización del lixiviado se realizó con el segunda fecha de muestreo con el fin de comparar los algunos parámetros fisicoquímicos en su estado original y después de pasar por la columna de adsorción. Los parámetros fueron los siguientes pH, Conductividad, Color, Turbidez, Alcalinidad, Nitrógeno Total (NT), Fósforo, Sólidos Totales (ST), Sólidos Totales Volátiles (STV), Sólidos Suspendidos Totales (SST), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Demanda Biológica de Oxígeno ( $DBO_5$ ) los cuales fueron evaluados por medios de las técnicas establecidas en el Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF,2005).

## 6.2 Preparación del carbón activado

El carbón activado granular se modificó de acuerdo al proceso de May (2013) con los siguientes pasos:

### ➤ Activación del carbón activado

Se adicionó 1 L de solución de HCl concentrado 3 M junto con 100 g de carbón lignítico, se dejó en reposo durante 7 horas a temperatura ambiente sin agitación. Después se lavó con agua destilada alcanzando un pH de 2.1. Posteriormente el carbón granular se secó en horno a 105 °C por 24 h.



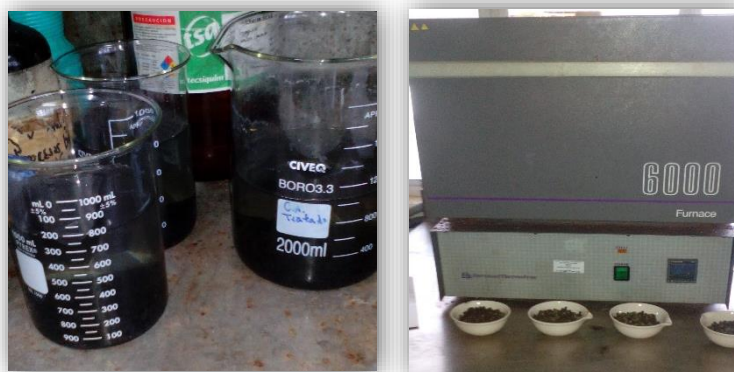
### ➤ Impregnación

El método de la impregnación húmeda incipiente es un método simple y directo para depositar un metal sobre un soporte catalítico. La metodología descrita es sistematización de Rey (2010), la cual consiste en llenar todos los poros del soporte con una disolución acuosa del metal correspondiente, para minimizar errores experimentales se recomienda un volumen de disolución aproximadamente un 30% superior al volumen total del soporte.

Cada 100 g de carbón activado granular se contactaron con una solución de 121 mL de agua desionizada y 30 g de sulfato ferroso, durante 4 h manteniendo una agitación de 150 rpm a temperatura ambiente, por último se decantó el remanente para un posterior proceso térmico.

### ➤ Tratamiento térmico

Los carbones recién impregnados fueron sometidos a una etapa de secado durante 24 h en un horno a 105 °C. Posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico en una mufla a 250 °C durante 2 h.



*Ilustración 4. Carbón liginítico en contacto con HCL y previo al tratamiento térmico.*

### 6.3 Determinación de las dosis óptimas de peróxido y pH.

*Dosis óptima de peróxido.* Para la determinación de la dosis óptima de peróxido de hidrogeno se tomó como referencia la relación óptima obtenida por Petrogiovana *et al.* (2010) :  $[DQO]/[H_2O_2] = 9$  y se probó una relación de 50% mayor (13.5) y 50% menor (4.5).

Con base en la concentración de DQO del lixiviado y la relación  $[DQO]/[H_2O_2]$ , se determinaron los volúmenes de peróxido, de acuerdo con la siguiente relación:

$$V_{(H_2O_2)} = \frac{DQO_i}{f \times \rho_{(H_2O_2)} \times [DQO/H_2O_2] \times 1000} \times V$$

Donde:

$V_{H_2O_2}$  = Volumen de Peróxido de hidrógeno (mL)

F = pureza del  $H_2O_2/100 = 0.038$

$DQO_i$  = DQO inicial del lixiviado crudo

$(DQO/ H_2O_2)$  = Relaciones experimentales

$\rho_{(H_2O_2)} = 1.112 \text{ g/mL}$

V = volumen de lixiviado a tratar

(Pietriogiovanna, 2009).

*pH óptimo.* Para la determinación del pH óptimo se probaron por duplicado valores de pH 3.0, 3.5 y 4.0.

Se realizó un pre-experimento para determinar la dosis óptima de peróxido y el pH óptimo. En el cual se seleccionaron cuatro muestras por día variando de manera aleatoria los dosis de peróxido de hidrogeno y el pH. Cada ensayo se realizó de la siguiente manera:

Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente en vasos de precipitado de 250mL que contenían 100 mL de lixiviado, se le añadió 5 g de carbón modificado y se le adicionaron las relaciones de peróxido de 4.5, 9.0 ó 13.5. Con cada dosis de peróxido se probaron valores de pH de 3.0, 3.5 y 4.0, al terminar de adicionar los reactivos se mezcló por medio de agitación magnética por dos horas a 200 rpm. Se tomaron 10 mL del lixiviado previamente tratado y se pasa por un filtro watman #2 (8  $\mu$ m de poro) y se realizaron diluciones de 1:100 por cada muestra. Posteriormente se determinó el peróxido de hidrógeno residual y se llevó a cabo la digestión y la lectura de la DQO.

#### 6.4 Determinación de peróxido de hidrogeno residual.

Se cuantificó el peróxido de hidrogeno después de tratar el lixiviado, con el método de titulación por Iodometría con un kit de la marca Hach.

Se tomaron 30 mL de la dilución previamente preparada por cada muestra y se adicionó 1 mL de Molibdato de Amonio.

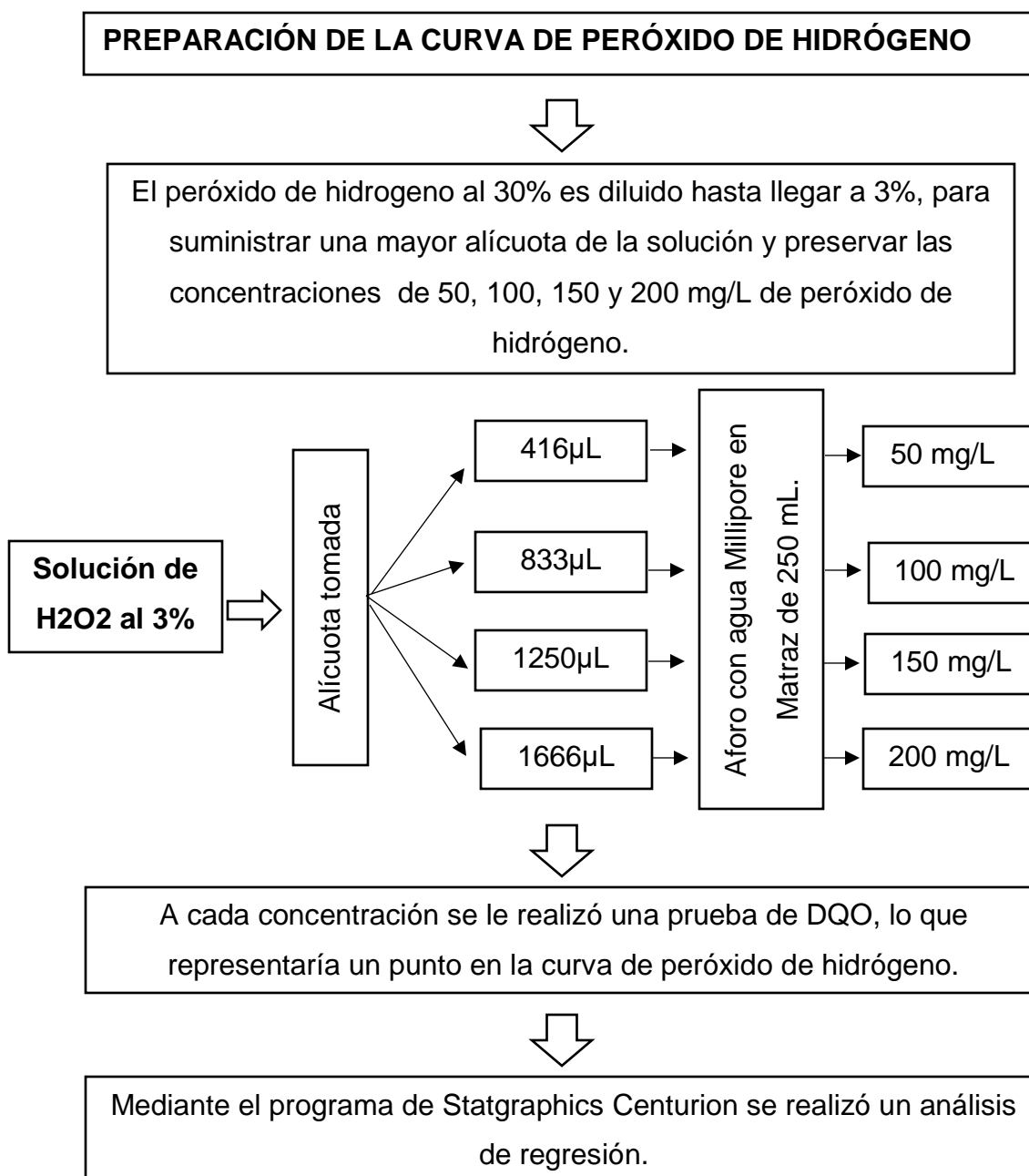
- Se adicionó una almohadilla de una mezcla de ioduro de potasio y carbonato de potasio. La coloración cambió a un color azul intenso, esto significa que la muestra tuvo peróxido residual.
- Se dejó reposar por 5 minutos y se realizó la valoración con Tiosulfato.

Se le añadió en el momento de las determinaciones la misma concentración de bisulfito sódico tomando en cuenta la concentración de peróxido residual.



Ilustración 5. Determinación de peróxido de hidrogeno

Para cuantificar la interferencia en la DQO debido al peróxido de hidrógeno se realizaron soluciones acuosas con concentraciones de 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L y 200 mg/L de peróxido de hidrogeno. Las soluciones fueron preparadas a partir de peróxido de hidrogeno (al 3% y agua Millipore en matraces Erlenmeyer de 250 mL, a partir de estas soluciones se realizó el análisis de DQO por cada concentración, con los resultados obtenidos se elaboró un gráfico de regresión lineal.



## 6.5 Cuantificación de la remoción de DQO y Color.

La cuantificación de DQO fue determinado por el método 5220, y el color por el método 2120 por espectrofotometría de acuerdo a la APHA-AWWA-WPCF,2005

. Los resultados obtenidos se reportaron en eficiencias de acuerdo a las siguientes formulas:

$$\%R = \frac{DQO_f - DQO_i}{DQO_i} \times 100; \quad \%R = \frac{Color_f - Color_i}{Color_i} \times 100$$

Donde:

$\%R =$  Pocerntaje de eficiencia en función de DQO o Color.

$DQO_f =$  DQO final

$DQO_i =$  DQO inicial

$Color_f =$  Color final

$Color_i =$  Color inicial

*Análisis estadístico.* Los resultados se analizaron mediante un modelo de dos vías de efectos fijos en el que las fuentes de variación fueron la dosis de peróxido y el pH, cada una de ella con tres niveles y dos repeticiones:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

Donde:

$y_{ijk} =$  eficiencia de remoción (DQO o color)

$\mu$  = media global

$\tau_i$  = efecto la i-esima dosis de peróxido

$\beta_j$  = efecto de la j-esimo valor de pH

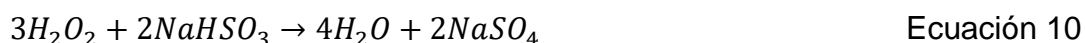
$(\tau\beta)_{ij}$  = de la interacción entre la i-esima dosis de peróxido y el j-esimo valor de pH

$\varepsilon_{ijk}$  = error aleatorio

## 6.6 Determinación de tiempo de contacto óptimo

En 1 litro de lixiviado se adicionaron las dosis óptimas de peróxido (relación  $H_2O_2$ : 13.5) y pH (4), que se obtuvieron previamente, se añadieron 50 g de carbón activado, se mezcló por agitación magnética, se tomó una alícuota de 10 mL de lixiviado y se filtró para medir DQO y Color en los tiempos 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 min. Se determinó el valor óptimo por medio gráfico.

Para la determinación de la DQO se realizaron diluciones de 1:100 por cada tiempo, se midió el peróxido de hidrógeno que quedo después de la reacción en Batch y se le adicionó bisulfito sódico para eliminar el peróxido (ecuación 10). Al comprobar si el peróxido de hidrógeno se había removido se pudo observar que aún permanecían trazas, por lo que se le adicionó 490% más de concentración para hacer su eliminación más rápida.



Se prosiguió con una nueva digestión para determinar si la sobrevaloración de DQO por cada tiempo, se había eliminado.

## 6.7 Cuantificación de Hierro impregnado en el carbón activado

Se utilizó carbón activado granular en pellet y molido acorde al tratamiento de impregnación, para cuantificar el hierro en sus diferentes etapas (Ilustración 5). Las variantes fueron las siguientes:

- 1) Sin ningún tratamiento. Esto quiere decir que se cuantificó el hierro en el carbón lignítico sin ningún tratamiento adicional.

- 2) Después de lavado con ácido clorhídrico. Se cuantificó el hierro después de las siete horas de lavado con HCl y 24 h de secado en horno a 105°C.
- 3) Lavado con HCl e Impregnación. Posterior a la impregnación con sulfato ferroso se procedió al proceso térmico.
- 4) Lavado con agua e Impregnación. El carbón lignítico únicamente fue lavado con agua desionizada y posteriormente se impregno con la solución de sulfato ferroso.

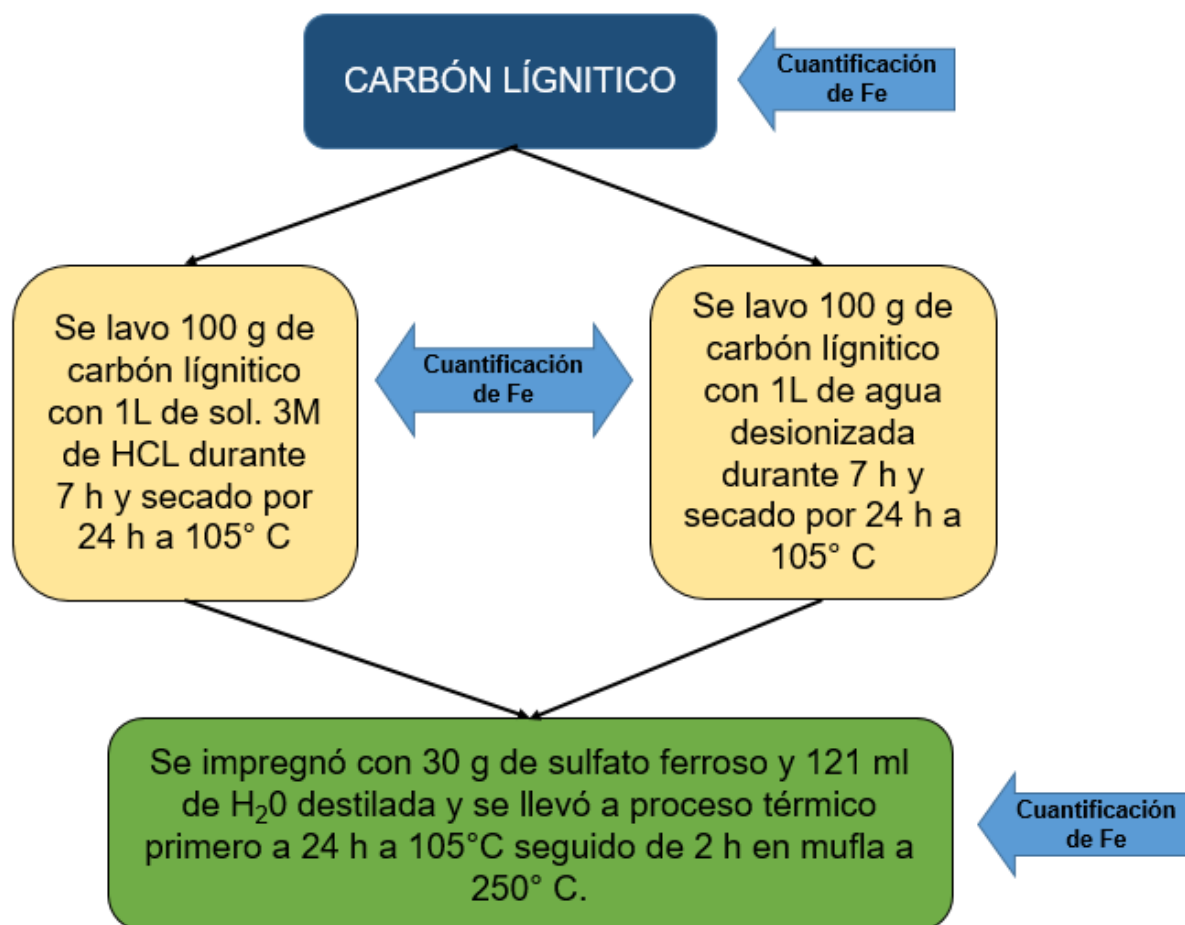


Ilustración 6. Tren de tratamiento para carbón lignítico

Cada variante del tratamiento se procesó para la determinación de hierro de dos maneras, en primera instancia como pellet y además se trituró hasta tener un carbón molido fino. Se pesaron muestras entre 0.11g – 0.25 g posteriormente se colocaron en tubos de teflón y a cada una se le agregó 2 mL de agua desionizada Millipore, 7 mL de ácido nítrico concentrado y 2 mL de ácido clorhídrico concentrado. Posterior a esto se procedió a digerir en un horno de microondas marca Mars con dos rampas de temperatura. La primera fue a 180 °C con una potencia de 100% a 1600 Watts por 12 minutos, la segunda fue a una temperatura de 160 °C con una potencia de 100% a 1600 Watts por 10 minutos.

Se dejó enfriar por 40 minutos y se adicionaron 10 mL de agua Millipore, se pasó por un papel filtro y se aforó a 25 mL con agua Millipore. Posteriormente se realizaron diluciones para determinar las concentraciones de Fe en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica, la cual quedará expresada en mg/g. La concentración se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{(Concentración \frac{mg}{L} * FD)(Volumen de trabajo en L)}{Peso de la muestra en g} = Concentración mg/g$$

### **6.8 Eficiencia de remoción de materia orgánica entre carbón tratado con HCl y Carbón con H<sub>2</sub>O.**

Se realizó un pre-experimento para determinar si el carbón con el tren de tratamiento original usando HCl como lavado junto con impregnación tiene una diferencia significativa en comparación a un carbón lignítico lavado con agua y posteriormente impregnado con las sales de Hierro. Para la determinar los porcentajes de remoción de materia orgánica se trataron 100 mL de lixiviado, se les adicionó 160 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 5 g de cada uno de los carbones modificados por separado y se realizaron tres repeticiones.

*Análisis estadístico.* Los resultados se analizaron mediante una comparación de medias (tres repeticiones) con un estadístico t de Student:



$$y_{ij} = \mu_i + \beta_j + \varepsilon_{ij}$$

Donde:

$y_{ij}$  = eficiencia de remoción en DQO

$\mu_i$  = promedio de cada tratamiento

$\beta_j$  = efecto de la j-esimo valor para la DQO

$\varepsilon_{ij}$  = error aleatorio

### **6.9 Experimentación catalítica en el reactor de adsorción.**

Partiendo de los resultados de los pre-experimentos, se procedió a realizar el proceso Fenton heterogéneo en una columna empacada con carbón impregnada con sulfato ferroso, la cual opera con flujo continuo. Se ajusto el pH del lixiviado a pH 4 con ácido sulfurico Fermont, se paso el lixiviado por un filtro prensa, almacenandolo en contenedores de polietileno de 20 L y, se adiciono peróxido de hidrógeno según la cantidad de lixiviado a tratar, teniendo como base una relación de 14.5 (DQO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Se monitorizaron las concentraciones de DQO, Color y peróxido, a la entrada y la salida de la columna hasta su colmatación. Se determinó por medio gráfico el volumen tratado de lixiviado.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1 Determinación de dosis óptimas de peróxido de hidrógeno y pH.

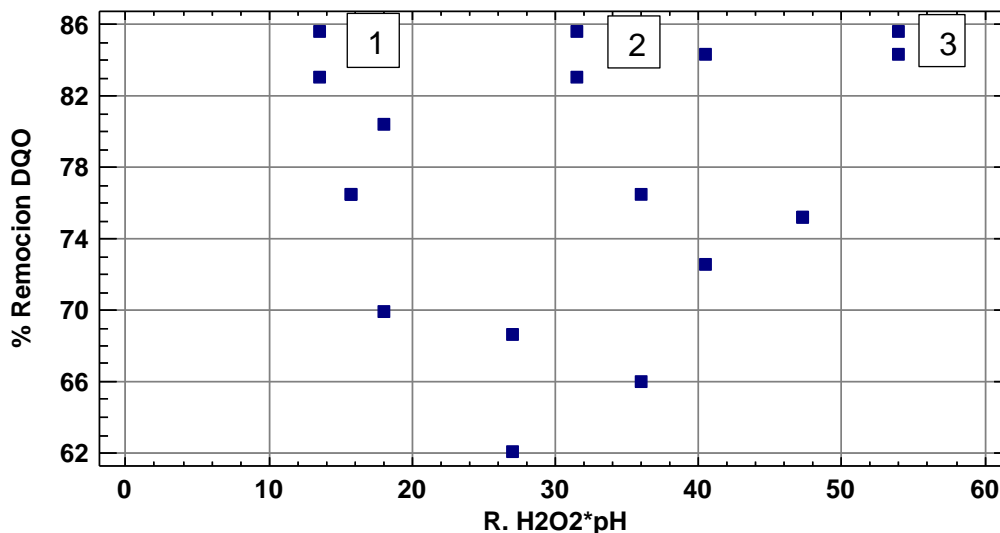
La determinación de las dosis óptimas de peróxido y pH se realizó mediante un análisis de dos vías para DQO y para color, los resultados arrojaron que para la DQO (Tabla 4) no existen efectos significativos entre tratamientos.

Tabla 4. ANOVA dos vías para DQO.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
<b>EFFECTOS PRINCIPALES</b>					
A.R. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	120.941	2	60.4706	2.62	0.1267
B:pH	20.6948	2	10.3474	0.45	0.6521
<b>INTERACCIONES</b>					
AB	553.443	4	138.361	6.00	0.0124
RESIDUOS	207.612	9	23.0681		
TOTAL (CORREGIDO)	902.692	17			

Como puede observarse en la tabla 4, la interacción resultó significativa, por lo que no pueden sacar conclusiones de los efectos principales, por lo que se procedió a graficar la interacción para determinar los tratamientos más eficientes (Grafica 1).

Para la remoción de DQO se realizó un gráfico de interacciones de relación de peróxido de hidrogeno y pH vs. Porcentaje de remoción de DQO (Gráfica 1), donde se puede observar que existen tres relaciones que sobresalen.



Gráfica 1. Interacción de Factores vs. Porcentaje de Remoción DQO

Los puntos que sobresalen en eficiencias de remoción tienen valores diferentes en cuanto a sus valores de dosis de peróxido de hidrógeno y pH (Tabla 5).

Tabla 5. Relaciones experimentales con mayores valores de remoción de DQO

Relaciones experimentales	% de Remoción DQO
1. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4.5 - pH 3.0	85.62
2. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 9 – pH 3.5	85.62
3. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 13.5 – pH 4.0	85.62

El porcentaje de remoción de DQO es igual en tres relaciones de peróxido diferentes, así mismo se observan pH diferentes. El efecto del pH en este caso, no parece estar evidenciando variación en la remoción de DQO, esto coincide con diversos investigadores los cuales aseguran que a pH menor a 4 el proceso Fenton es más eficiente. Karthikeyan y colaboradores (2011) presentan en su estudio la máxima reducción de DQO en aguas residuales textiles a un pH de 3.5, debido a que a pH mayores de seis se produce la precipitación de Fe<sup>3+</sup> debido a la disponibilidad de iones hidroxilo. La formación de hidróxido férrico descompone el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a oxígeno y agua; y

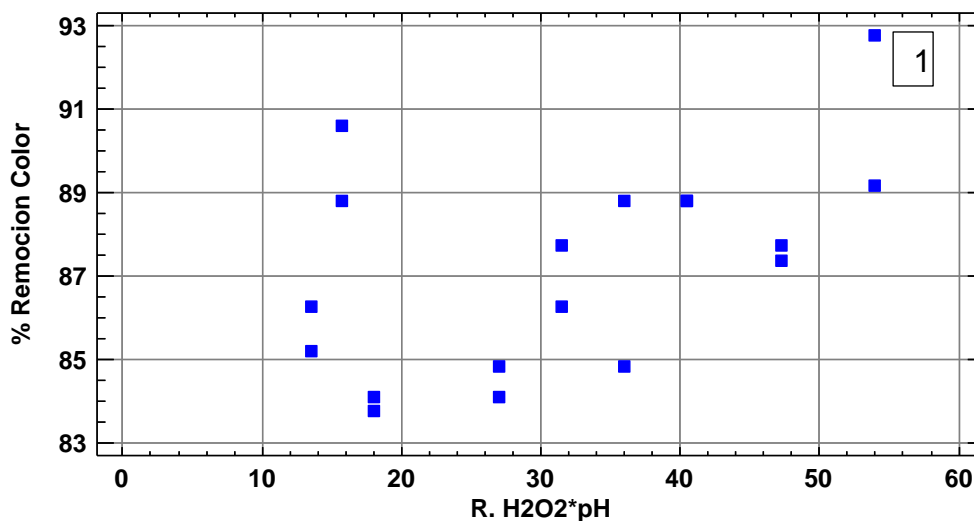
consecuentemente el índice de oxidación disminuye debido a las bajas concentraciones del radical hidroxilo.

Los resultados del ANOVA en cuanto a color mostraron diferencias significativas entre las dosis de peróxido de hidrógeno en los tratamientos (Tabla 6).

Tabla 6. ANOVA de dos vías para Remoción de Color

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES					
A.R. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	32.3795	2	16.1897	8.07	0.0098
B:pH	9.1375	2	4.56875	2.28	0.1583
INTERACCIONES					
AB	45.7744	4	11.4436	5.71	0.0144
RESIDUOS	18.0505	9	2.00562		
TOTAL (CORREGIDO)	105.342	17			

Para determinar la dosis óptima se realizó un gráfico de interacciones de relación de peróxido de hidrógeno y pH vs. Porcentaje de remoción de color (Gráfica 2). En la cual se observa una interacción sobresaliente (punto 1), la cual corresponde a la relación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 13.5 y pH 4, con una eficiencia de 92.77%.



Gráfica 2. Interacción de los Factores vs. %Remoción Color

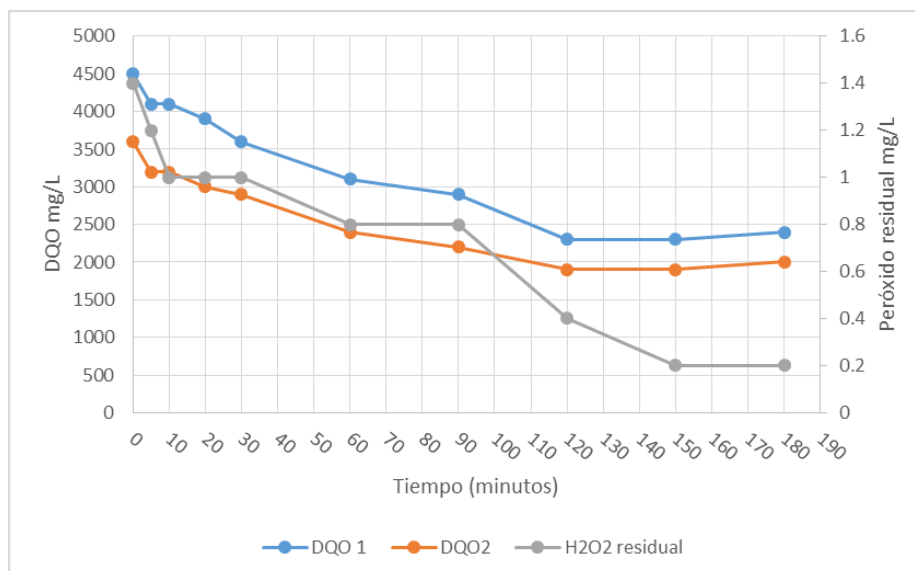
Nuevamente Karthikeyan y colaboradores (2011) mencionan que la decoloración se da mejor a pH levemente ácidos (pH 5,6), como se puede observar en el gráfico de interacción la decoloración aumento a un pH de 4, que fue el pH menos ácido.

Debido a los datos arrojados en los análisis de remoción tanto de DQO como de color, se determinó que la mejor dosis de peróxido de hidrógeno es de 13.5 con un pH de 4.0. Esta es la relación que se usó para el siguiente pre-experimento que determinó el tiempo de contacto óptimo.

## **7. 2 Peróxido de hidrógeno residual**

La determinación de una posible interferencia del peróxido de hidrogeno con respecto a una sobrevaloración de DQO se realizó en el pre-experimento del tiempo de contacto óptimo, en el cual se midió la DQO en los diferentes tiempos, sin la adición de algún reactivo y adicionalmente a la misma muestra se le adiciono bisulfito sódico, el cual ha sido reportado por Primo (2008) con el objetivo de destruir el peróxido de hidrogeno residual; donde se relaciona la concentración de peróxido de hidrógeno y los micro litros usados de bisulfito sódico, sin embargo no se menciona la concentración de la solución. Adicionalmente se menciona en la Guía de Seguridad para el Manejo de los Químicos utilizados en la Fabricación ilícitas de drogas, de las Naciones Unidas (Ocampo, 2006), en la cual se menciona que para eliminar el peróxido de hidrógeno de una muestra es necesario acidificar la muestra a tratar hasta un pH 2 con ácido sulfúrico diluido, para seguir con la adición con bisulfito sódico acuoso con un exceso del 50%, lo cual produce un aumento en la temperatura y la degradación del peróxido, las muestras deben de alcalinizarse a un pH de 6 a 8 para su disposición.

El experimento de tiempo de contacto óptimo tomo en cuenta el peróxido residual mediante un kit para la determinación de peróxido de hidrógeno donde se midió su concentración residual por cada tiempo, y se le adicionó una concentración mayor de la necesaria (150%), debido a que la cantidad justa no eliminaba la interferencia de inmediato. Al adicionar una mayor cantidad de bisulfito sódico se puede observar en la gráfica 3 que puede estar coadyuvando a la precipitación de materia orgánica y debido a esto se mantienen degradaciones altas de DQO, a pesar de tener menor peróxido residual. Las concentraciones de DQO disminuyen al adicionar el bisulfito sódico pudiendo deberse a la eliminación de peróxido así como a la precipitación de materia orgánica, sin embargo por la naturaleza del reactivo no es un método ideal para la medición de la interferencia que presenta el peróxido en la DQO; aunque con

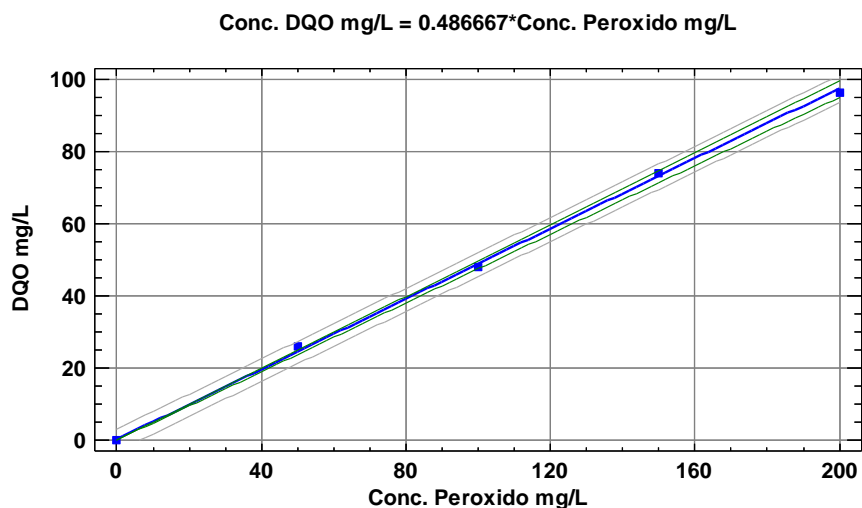


Gráfica 3. Lecturas de DQO vs. Peróxido residual. DQO 1. Corresponde a las lecturas sin tratamiento. DQO 2. Lecturas sin peróxido de hidrógeno.

finés prácticos sería de utilidad al eliminar tanto peróxido como materia orgánica, lo cual es el objetivo de los procesos de oxidación avanzada.

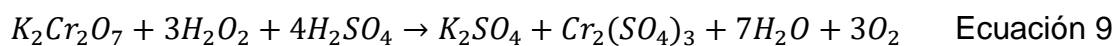
Debido a que los resultados obtenidos en el pre-experimento muestran relación se decidió hacer una curva de peróxido de hidrógeno a cuatro diferentes concentraciones: 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L y 200 mg/L cada punto indicó que se tiene una lectura de en la concentración de DQO, debido a que únicamente se adicione peróxido de hidrógeno se infiere que su presencia en cualquier concentración, causa una sobrevaloración de la DQO y por lo tanto interfiere en la lectura de este parámetro. Los resultados se ajustaron a un modelo lineal para describir la relación entre la concentración de peróxido de hidrógeno y la concentración en mg/L de DQO. La ecuación resultante del modelo se encuentra en la gráfica 4.

El estadístico R- cuadrada indico que el modelo ajustado explica el 99.97% de la variabilidad de Concentración de DQO en mg/L y el coeficiente de correlación fue de 0.9998 indicando un relación relativamente fuerte entre las variables.



Gráfica 4. Curva de Peróxido de Hidrogeno

Lee y colaboradores (2011) plantean que existe una sobrevaloración de la DQO debido a la interferencia del peróxido de hidrogeno, en su estudio se infiere que existe una sobrevaloración proporcional de  $56 \pm 5$  mg/L de DQO por 100 mg/L de Peróxido y de 26 mg/L de DQO para 50 mg/L de Peróxido. La tasa de sobreestimación para agua residual de ganado fue de 0.52 mg/L de DQO por miligramo de peróxido de hidrogeno en un rango de DQO de 0 a 400 mg/L. El peróxido es consumido durante el análisis de DQO por la siguiente reacción de oxidación con el dicromato de potasio:



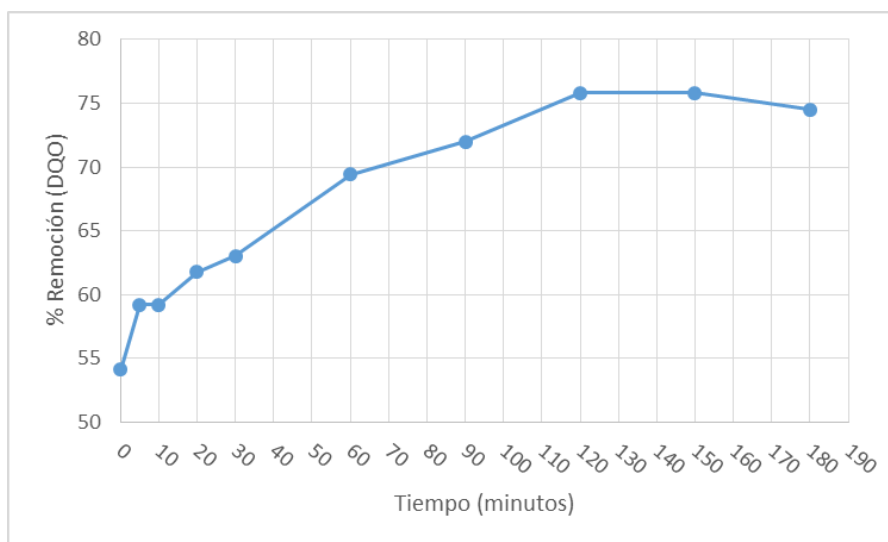
El valor teórico de DQO para 1 g de  $H_2O_2$  según la ecuación anterior es de 470.6 mg, lo cual hace que el radio de sobreestimación sea de 0.47 mg/L de DQO por mg/L de Peróxido de Hidrogeno. Este radio de sobreestimación basado en la ecuación de Lee y colaboradores es similar al radio obtenido en este estudio que fue de 0.49 mg/L de DQO por mg/L de Peróxido de Hidrogeno que se puede observar en la ecuación de la gráfica 4. En el estudio mencionado anteriormente se menciona que los valores reales de DQO se calcularon primero determinando la concentración de Peróxido de Hidrogeno residual en las aguas residuales y correlacionándolo con la DQO durante la

oxidación de  $H_2O_2$  que cambia continuamente. En el presente estudio se realiza una corrección de acuerdo a la concentración de peróxido residual al momento de la toma de DQO.

En este trabajo se puede confirmar que el peróxido de hidrogeno causa una sobrevaloración de la Lectura de DQO; y por lo tanto los resultados fueron corregidos para tener una mayor precisión.

### 7.3 Determinación del tiempo de contacto óptimo.

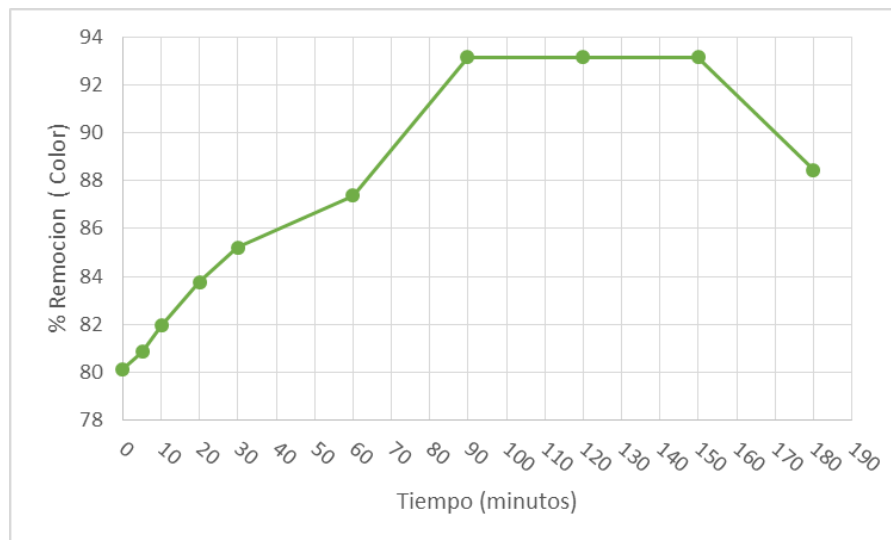
La determinación del tiempo de contacto óptimo se basa conforme a la gráfica de remoción vs. Tiempo (gráfica 5), la cual arroja los mayores porcentajes de remoción de DQO a los 120 y 150 minutos.



Gráfica 5. Cinética de Tiempo vs. % Remoción DQO

El porcentaje de color (gráfica 6) tiene las mayores remoción en los tiempos de 90, 120 y 150 minutos. Debido a que el tiempo de contacto óptimo para la DQO es de 120 minutos, se tomó el mismo valor para color el cual tiene un porcentaje alto de 93%.





Gráfica 6. Cinética de Tiempo vs % de Remoción de Color

En el estudio realizado por Medina en 2013 donde modifica el carbón activado para el tratamiento de lixiviados menciona que a los 120 minutos el porcentaje de remoción de DQO es de 85.4 % y llegó hasta un 95.2 % de Color. Y después de los 120 minutos la disminución fue mínima, por lo cual tomando en cuenta la economía del proceso y lo viable de que puede ser se consideró el tiempo de contacto óptimo de 2 horas; lo cual concuerda con el presente estudio en el que el tiempo de contacto óptimo los 120 minutos.

## 7.4 Impregnación del Sulfato Ferroso en Carbón Activado

La impregnación del carbón activado con el catalizador de hierro (sulfato ferroso) se realizó mediante el método de impregnación húmeda incipiente con diversas variantes mencionadas en la sección 6.7, los resultados fueron los siguientes:

Para el carbón activado sin ningún tratamiento (Bruto) se tiene un contenido de hierro 4.92 mg/g para el carbón en su forma granular y de 5.99 mg/g molido. En la siguiente etapa del tratamiento se realizaron lavados con HCl, los resultados mostraron una disminución de la concentración original con un 3.84 mg/g para el C.A. granular y 3.68 mg/g para su forma molida; por lo que en la etapa de lavado con ácido clorhídrico en ambos casos disminuye el contenido de Hierro, al contrario en lo que pasa con el

carbón lavado únicamente con agua el cual no disminuye en gran medida. El lavado con ácidos en el caso Deliyanni & Bandosz, (2011) mencionan que tiene como objetivo la oxidación del carbón activado, adicionando grupos funcionales de oxígeno y para eliminar el exceso de ácido y productos solubles de la oxidación. En el caso del carbón activado lavado únicamente con agua no se pudo observar gran disminución, por lo que en este caso la eliminación hierro u otros compuestos que existan en el carbón no se eliminaron.

En la etapa de impregnación con el carbón activado lavado con HCl se pueden observar un aumento con concentraciones de 18.43 y 18.91 mg/g en su forma molida y granular por lo que se tiene un aumento de 14.75 mg/g para el primero y 15.07 para el segundo, en este caso la mayor parte del hierro impregnado será del tipo que se eligió para el experimento (sulfato ferroso). Para el carbón lavado únicamente con agua seguido de la impregnación se observa un aumento de para el carbón molido 18.49 mg/g y para el granular 19.41 mg/g (tabla 7). Sin embargo la cantidad de sulfato ferroso impregnado no es el único factor para la remoción de materia orgánica en tratamiento de los lixiviados como se puede observar en la gráfica 8 en la que se puede observar que existe una mayor remoción de materia orgánica en el tratamiento con HCl, por lo que el carbón Líginitico empacado en la columna de adsorción es el carbón lavado con ácido clorhídrico y posteriormente impregnado con sulfato ferroso por 4 horas del cual tenemos una concentración de 18.91 mg/g

Tabla 7. Concentraciones Fe en Carbón Lignítico.

TIPO DE MUESTRA	PROMEDIO mg/g
Carbón molido	5.99
Carbón granular	4.92
Carbón molido despues de lavado con HCL	3.68
Carbón granular despues de HCl	3.84
Carbón molido despues de lavado con agua	5.36
Carbón granular después de lavado con agua	5.50
Carbón mólido Impregnado 4h (HCl)	18.43
Carbón granular impregnado 4h (HCl)	18.91
Carbón molido impregnado 4h (H2O)	23.85
Carbón granular impregnado 4h (H2O)	24.91

### 7.5 Eficiencia de remoción de materia orgánica entre carbón tratado con HCl y Carbón con H<sub>2</sub>O.

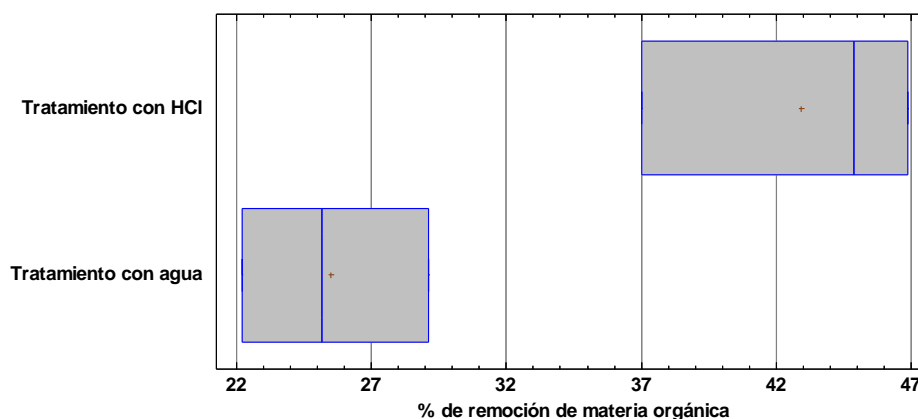
En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos en la comparación de medias para la remoción de materia orgánica en lixiviados variando el lavado en el tren de tratamiento de carbón lignítico.

Tabla 8. Resumen estadístico para el % de remoción de materia orgánica.

	Tratamientos=DOO H2O	Tratamientos=DOO HCL
Recuento	3	3
Promedio	25.52	42.91
Varianza	11.9497	27.1663
Desviación Estándar	3.45683	5.21213
Coefficiente de Variación	13.5456%	12.1467%
Error Estándar	1.9958	3.00922
Mínimo	22.24	37.0
Máximo	29.13	46.85
Rango	6.89	9.85
Sesgo Estandarizado	0.300993	-1.03086
Curtosis Estandarizada		

La prueba t arrojó un valor de p de 0.0085, debido a que es menor a 0.05 se puede inferir que existe una diferencia significativa entre los porcentajes de remoción de los dos tratamientos. Se puede observar en la gráfica 7 que el tratamiento con ácido clorhídrico tuvo una mayor eficiencia de remoción de materia orgánica.

En el estudio de Medina (2013) se probaron ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) para la modificación del carbón activado, debido a que estos ácidos modifican las propiedades texturales y la química superficial de los carbones activados, y provocan la formación de grupos superficiales con ello se puede atribuir que después de haber modificado el carbón activado se creó porosidad, redujo el peso del material y con ellos hubo una mayor impregnación del soporte catalítico (nitrato férrico) por lo que los resultados mostraron que la mayor eficiencia en la remoción de DQO y Color se



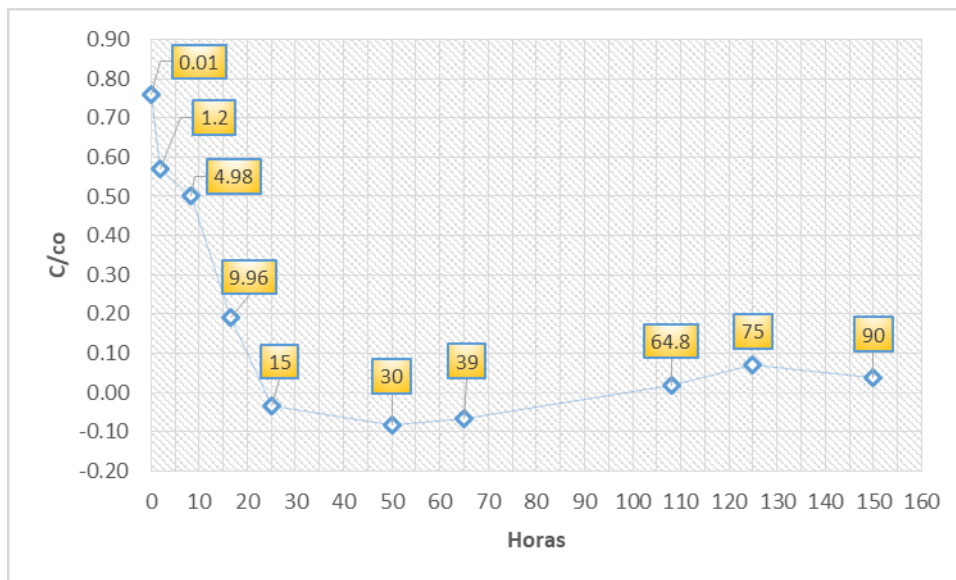
Gráfica 7. Prueba T comparando las eficiencias de remoción de materia orgánica con carbón sometido a lavado HCl vs H<sub>2</sub>O

dio con el ácido clorhídrico con un 92.26% y 98.38% respectivamente. Los resultados anteriores concuerdan con el presente estudio que mostró una mayor eficiencia de remoción en la DQO comparado con la remoción del carbón activado sin ningún tratamiento previo, debido a esto se puede inferir que el tratamiento con HCl es más eficiente en la remoción de materia orgánica.

## **7.6 Determinación de la Eficiencia y Volumen tratado en la Columna de Adsorción por Fenton Heterogéneo.**

De manera previa al ingreso en la columna de adsorción se realizó el cambio de pH y la filtración por medio de un filtro prensa, durante esta etapa se eliminó parte de la materia degradable debido a que la DQO se redujo de 10160 mg/L a 5800 mg/L. Cachón (2002) menciona que el lixiviado crudo presente en la ciudad de Mérida es de tipo coloidal, sus resultados presentan que el rango del diámetro de las partículas son de 22.97 nm y por lo tanto caen en el rango que se encuentra de 1 a 1000 nm; debido a esto se confirma que son partículas coloidales de pequeño tamaño y que su remoción debe realizarse a pH bajos, por lo que el pretratamiento en este estudio tuvo un impacto positivo debido a que primero se acidificó ( $H_2SO_4$ ) y posteriormente se filtró dando como resultado un 42.91% de remoción en la DQO. Los 5800 mg/L se tomaron como concentración total para saber la eficiencia de remoción en la columna de adsorción.

La columna de adsorción (flujo 10 mL/s) tuvo una mayor retención de materia orgánica en la primera toma después de que pasara por la columna de flujo continuo; y fue disminuyendo hasta tener su colmatación a las 25 horas de su ingreso, arrojando tasas negativas a las 25, 50, y 65 h, probablemente exista una desorción de la materia que fue retenida en los poros del carbón activado. Posterior a las 108 h se puede observar un leve aumento en la remoción de materia orgánica, esto puede deberse a que ya no existe la acción catalítica del sulfato ferroso por lo que la oxidación debido al peróxido es más lenta y demasiado baja (tabla 9).



Gráfica 8. Oxidación de Lixiviado en la Columna de Flujo Continuo. El cuadro en la parte superior de cada punto en el gráfico marca el volumen de lixiviado tratado.

Tabla 9. Porcentajes de remoción de DQO en la columna de flujo continuo.

Tiempo (h)	DQOf	% Remoción D
0	1399.81	75.87
2	2499.03	56.91
8.3	2898.73	50.02
16.6	4697.86	19.00
25	5985.40	-3.20
50	6280.53	-8.29
65	6180.53	-6.56
108	5685.40	1.98
125	5385.40	7.15
150	5585.40	3.70

El máximo de remoción de materia orgánica fue en la primera toma del lixiviado con una remoción de materia orgánica de 75.87% de DQO y su colmatación fue a las 25 horas con 15 L de lixiviado (gráfica 8). En el estudio de Medina (2013) menciona que obtuvo eficiencias de 99.84% en la remoción de DQO utilizando ácido clorhídrico para lavar el carbón activado y nitrato férrico como precursor usando el método de Fenton

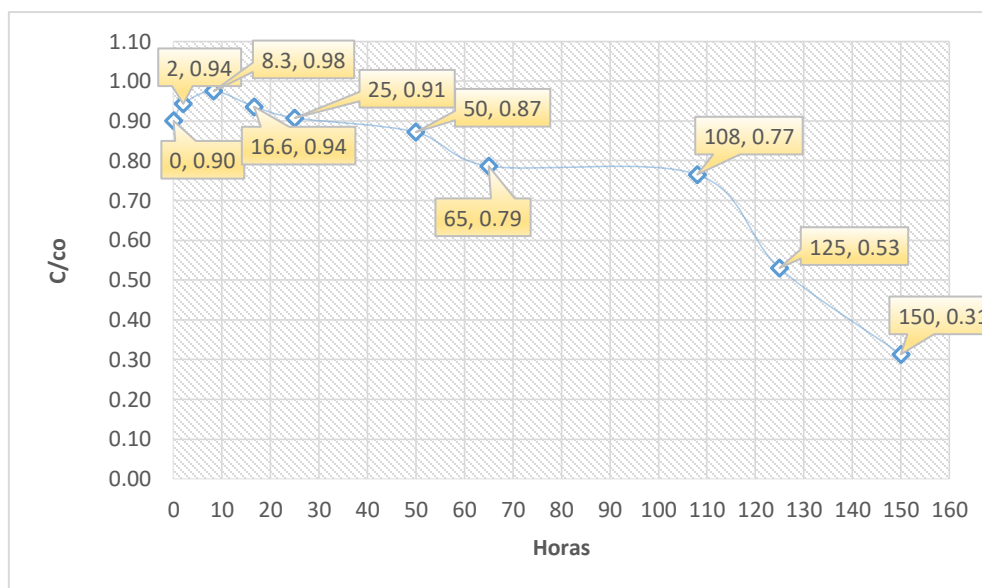
heterogéneo (Fenton like), por lo que sus eficiencias de remoción serían mayores, sin embargo no se tiene registro de cuál es su volumen de colmatación; mientras que en el estudio llevado a cabo por Rodríguez, (2008) se realizó un tren de tratamiento mediante foto oxidación-Adsorción en el cual se construyó un equipo fotoreactor, intercambio iónico y columna de adsorción donde se logró remover un 97% de materia orgánica medida como DQO de los lixiviados crudos a una hora, y terminando el experimento a las 24 horas con un porcentaje de remoción del 86%, por lo que este proceso combina varios procesos fisicoquímico para obtener un mayor porcentaje de remoción.

Los resultados en la remoción de DQO fueron bajos según Huling (Huling,, Jones, & Lee, 2007)y Colaboradores (2007) notaron que los catalizadores depositados en la superficie de materiales de Carbón resultan en la pérdida de volumen y superficie de poro, por lo que el material en adsorción disminuiría.

Los resultados de color que se pueden observar en la gráfica 10, presentan un porcentaje de remoción de un 97.51% a las 8.30 horas, posterior a esto fue disminuyendo gradualmente. Según Mahmud (2011) el cual puso a prueba el proceso de coagulación y oxidación Fenton en lixiviados y pudo obtener eficiencias de remoción altas; para la DQO fue de 84%, mientras que para el color fue de 93%, esto se pudo lograr debido que se aireo el lixiviado antes de su oxidación con el proceso Fenton. Por lo que se puede inferir que debido a la gran concentración de materia orgánica que presentan los lixiviados, son necesario diversos procesos fisicoquímicos para porcentajes de remoción altos.

Tabla 10. Porcentaje de Remoción de Color en la Columna de Flujo Continuo.

Tiempo (h)	% Remocion
0	90.04
2	94.31
8.3	97.51
16.6	93.59
25	90.75
50	87.19
65	78.65
108	76.51
125	53.02
150	31.32



Gráfica 9. Remoción de Color en la Columna de Flujo Continuo

En el estudio de Mahmud y colaboradores (2011) a la par se menciona que esta aireación ayudo a la disminución de lodos, lo que pudo ser beneficioso en este estudio, debido a que en la columna de adsorción se produjo una espuma de lodos, lo cual pudo pasar debido a la acidificación del agua de tratamiento (pH 4) al reaccionar con el sulfato ferroso (pH 2). Por el contrario la preparación de sulfato ferroso en el experimento se elaboró con agua y sulfato ferroso sin embargo llego a un pH de 2 unidades, debido a que el carbón activado previamente fue tratado con ácido



clorhídrico. Una posible solución es la de acidificar a un pH similar el agua a tratar; es decir, el pH del carbón ya modificado resulta en pH 2, entonces el lixiviado también debe estar al mismo pH para evitar la formación de lodos. En el estudio elaborado por Rodríguez (2008) se llevó el lixiviado a pH de 2.5 que dio como resultado precipitación de lodos y eliminación de materia orgánica medida como DQO del 15%, posterior a esto llevo a pH 4 para su proceso de Fenton y Adsorción en una columna de Carbón Líginitico, por lo que llevar el pH a concentraciones más bajas pudiese mejorar el rendimiento del proceso. Igualmente Oliveira y colaboradores (2007), mencionan el cambio de sales de hierro por óxidos de hierro para la que pueden minimizar las cantidades de lodo hidróxido férrico como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y la Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

## 8. CONCLUSIONES

- Entre las dosis a prueba en los pre-experimentos la ideal para peróxido es de 13.5 y en cuanto el pH óptimo es de el de 4.0
- El tiempo de contacto óptimo que se estableció en la experimentación en un sistema tipo Batch con carbón modificado fue de 120 minutos, que fue el tiempo de retención en la columna de adsorción con el carbón modificado.
- La determinación del Peróxido de hidrogeno se realizó mediante un kit de peróxido de hidrogeno debido a que la prueba debe hacerse con rapidez por las características del reactivo. Este reactivo es una interferencia para la medición de la DQO por lo que se realizó una curva de calibración, con el resultado de una ecuación de la recta donde la concentración de DQO  $\text{mg/L} = 0.49 \times \text{Concentración de Peróxido}$ .
- Se determinaron las concentraciones de Hierro en diversas etapas del experimento. Para el tratamiento que se le dio al carbón activado utilizado en la columna de adsorción de flujo continuo (lavado con HCl e impregnado con Sulfato Ferroso) la concentración de Hierro fue de 18.91 mg/g.
- Los porcentajes de remoción en la columna de adsorción fueron de 75.87%, esto se presentó en la primera toma de lixiviado DQO y 97.51% para Color a las 8h30min.
- El porcentaje de materia orgánica medido como DQO fue descendiendo del 75.87% hasta las un -3.20% esto se dio a las 25 horas de flujo continuo donde se trataron 15 Litros de Lixiviado.

## 9. REFERENCIAS

- APHA (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st edn. American Public Health Association,
- Almazan P. (2013). Tratamiento de un residuo acuoso proveniente de una industria química productora de láminas de acrílico mediante adsorción en columnas. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. Universidad Autónoma de México. Toluca, México.
- Archundia, L. (2001). El relleno sanitario de la ciudad de Mérida (Experiencias en cuatro años de operación). Querétaro, Qro, México.
- Borzacconi L., López, y C. Anido (1996). Metodología para la estimación de la producción y concentración de lixiviado de un relleno sanitario. En XXV Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental., 31.
- Cachón, E. I. (2002). Tratamiento fisicoquímico de lixiviados del relleno sanitario de la ciudad de Mérida, Yucatán. Tesis. Mérida, Yucatán, México: Universidad Autónoma de Yucatán. Facultad de Ingeniería.
- Cordero T. y J. Rodriguez (2008). Catalizadores para la protección del medio ambiente.: Hacia un uso sostenible de los recursos naturales. Universidad Internacional de Andalucía. Sevilla, España. doi:ISBN: 978-84-7993-048-6
- Fonteca , A., Álvarez, M., Carrasco, F., López, M., & Moreno, C. (2011). Heterogeneous and homogeneous Fenton processes using activated carbon for the removal of the herbicide amitrole from water. Elsevier, 101, 425-430.
- 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. Elsevier, 178, 146-153.
- García, R. (2006). Remoción de Materia Orgánica en Lixiviados usando el proceso de Oxidación Fenton y Coagulación- Floculación. Tesis de Maestría. Mérida, Yucatán, México.

- Giraldo, E. (2001). Tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios: avances recientes. Revista de ingeniería, 14, 44-55.
- Gomes H., Miranda S., Sampaio M., Silva, A. y Faria , J. (2010). Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet. Elsevier, 153-1558.
- Heredia S., y S. Huacho, (2012). DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR DE FLUJO EN PISTÓN. Tesis de licenciatura. Facultad de ciencias. Riobamba, Ecuador.pp. 16-17.
- Huling,, S., Jones, P., & Lee, D. (2007). Iron optimization for Fenton Driven oxidation of MTBE -spent granular activated carbon. Environmental, 41, 4090-4096.
- Huy, M., Hoa, N., Dung, T., Suong , T., Khoa, V., Thuy, T., & Phuong, T. (2011). Activated carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide. Elsevier. Chemosphere., 1269-1276.
- Ku , D. (2012). Caracterizacion de los sólidos geberados en la aplicación del proceso Fenton- Filtración-Adsorción a lixiviados. Tesis. Mérida, Yucatán , México: Universidad Autónoma de Yucatán. Facultad de Ingeniería
- Knox K., y P. Jones. (1979). Complexation characteristics of sanitary landfill leacheates. Water Research, Vol. 13
- Kwiatkowski, J. (2012). Activated Carbon : Classifications, Properties and Applications. Nueva York: Nova Science Publiishers. Inc.
- Lee , E., Kim , Y., Lee , H., Sohn, K., & Lee, K. (2011). Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater. Environmental Sci. Tech, 381-388.
- Li W., y Q. Zhou. (2010). Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Process: A Review. International Journal of Chemical Engineering. doi:10.1155/2010/270532

- Mahmud , K., Hossain , M., & Ahmed, S. (2011). Advanced landfill leachate treatment with least sludge production using. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES , 2.
- Manahan, S. (2006). Introducción a la Química Ambiental. México D.F. Ed. Reverte. Pp. 156
- May A., Méndez R., Barcelo I. y Giacomán J., (2013). Optimización del soporte de carbón activado en un proceso Fenton heterogéneo para el tratamiento de lixiviados. 1er Congreso Nacional de AMICA, Campeche, México
- Medina , A. (2013). Carbón activo modificado para el tratamiento de lixiviados . *Tesis*. Mérida, Yucatán, México: Universidad Autónoma de Yucatán. Facultad de Ingeniería.
- Méndez R., Cachón S., Sauri M. y E. Castillo. (2002). Influencia del material de cubierta en la composición de los lixiviados de un relleno sanitario. Ingeniería, 6(2), 7-12.
- Méndez R., García B., Castillo E. y M. Sauri. (2010). Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton. Revista de Ingeniería e Investigación, 30(1), 80-85.
- Munter R. (2001). Advanced Oxidation Processes- Current. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 50(2), 59-80.
- Navalon , S., Garcia , H., & Alvaro , M. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. Elsevier , 1-26.
- Oliveira, L., Goncalves, M., Guerreiro, M., Ramalho, T., Fabris, J., & Sapag, K. (2007). A new catalyst material based on niobia iron composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous fenton mechanisms. Elsevier. Applied Catalys A., 316, 117-124
- Pietriogiovanna. (2009). Tratamiento de lixiviados por Fenton-Adsorción. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Yucatán .
- Poyatos J. y M. Muñoz. (2010). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the art. Water Air Soil Pollut, 205, 187-204.

- Primo M. (2008). Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada. Tesis doctoral. Universidad de Cantabria. 176-194.
- Ramirez J., Maldonado F., Pérez A., y C. Moreno. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogenous Fenton- Like reaction using- Fe Catalysts. Applied Catalysis B. Environmental, 75, 312-323.
- Ramos R., Vargas L. y J. Barrón, J.(2002). Adsorción de salicilato de sodio en solución acuosa sobre carbón activado. Revista de la sociedad Química de México, 46(2), 159-166.
- Rey , A. (2010). CATALIZADORES DE HIERRO SOPORTADO SOBRE CARBÓN ACTIVO PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO. Madrid, España: Tesis Doctoral. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC).
- Rey , A., Faraldos , M., Casas, J., Zazo , J., Bahamonde , A., & Rodríguez , A. (2009). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. Elsevier, 86, 69-77.
- Robles F. (2005). Generación de biogás y lixiviado en los rellenos sanitarios. 1ª edición. Instituto Politécnico Nacional. Dirección de Publicaciones Tresguerras. México, D.F.
- Rodríguez, M. (2008). Remoción de materia orgánica en lixiviados, mediante un proceso de Foto-oxidación-Adsorción . Tesis . Mérida, Yucatán , México: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN.
- Salazar , J. (2005). Remoción de metales pesados lixiviados de un relleno sanitario. Mérida, Yucatán, México: Universidad Autónoma de Yucatán. Facultad de Ingeniería
- SEDESOL. (2012). Situación de la disposición final. Dirección de Infraestructura Urbana Básica. . México.
- SEDUMA. (2009). Programa Estatal para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos.

- SEMARNAT. (2012). Compendio de estadísticas ambientales. Indicadores clave y de desempeño ambiental
- SEMARNAT. (2012). Diagnóstico básico para la gestión integral de residuos. 201.
- Stasinakis, A. (2008). Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) For Wastewater Treatment - a Mini Review. Global NEST, 10(3), 376-385.
- Vadillo, I., Andreo, B., & Carrasco, F. (2005). Groundwater Contamination by landfill Leachates in Karstic Aquifer. . Water, Air, and Soil Pollution (162), 27.
- Vázquez, Z. (2005). Análisis, diseño y construcción de reactores a escala para desinfección de agua potable con radiación UV. Tesis de Licenciatura.
- Yalili M., y K. Kestiogle. (2007). Landfill leachate treatment by the combination of physicochemical methods with adsorption process. Biol. Environ. Pp. 37-41.
- Yanyu, W., Shaoqi, Z., Xiuya, Y., Dongyu, C., Ke, Z., & Fanhui, Q. (2011). Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, fenton oxidation and biological aerated filter technology. Elsevier, 89, 112-120.
- Yu, D. (2007). Landfill Leachate Treatment Case Study, SRV Atervinning, Sweden. Stockholm. Tesis de Maestría. Disponible en: [www.ima.kth.se](http://www.ima.kth.se)