



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DESARROLLO DE NANOCATALIZADORES IMPREGNADOS EN CARBÓN ACTIVADO PARA LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS PRESENTES EN LOS LIXIVIADOS

TESIS

PRESENTADA POR:

ARMÍN ALEJANDRO MAY MARRUFO

EN OPCIÓN AL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA
OPCIÓN AMBIENTAL**

**MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO
2017**

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca que me otorgaron durante el desarrollo de este trabajo, a través del financiamiento del proyecto de investigación titulado: “Desarrollo de nanocatalizadores impregnados en carbón activado para la adsorción de compuestos presentes en los lixiviados”

Agradezco a mis asesores, el Dr Roger Iván Méndez Novelo y la Dra. Icela Dagmar Barceló Quintal, por su comprensión, paciencia, tiempo y por su apoyo incondicional. Agradezco a todos mis profesores, que a lo largo de este doctorado, han influido en mi formación académica, profesional y humana

Agradezco al Dr. Sergio Gómez-Salazar investigador del Centro Universitario de Ciencias e Ingeniería de la Universidad de Guadalajara por mediciones de áreas específicas y al Dr Pedro Ávila Pérez, investigador del Instituto Nacional de Investigación Nuclear por el análisis de microscopía de barrido (SEM)

Por último agradezco a mi esposa e hija, a mis padres y hermano por sus palabras de aliento, paciencia y comprensión.

ÍNDICE

INDICE DE TABLAS	iii
RESUMEN.....	vii
ABSTRACT	viii
CAPITULO I	9
INTRODUCCIÓN	9
CAPITULO II	11
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	11
2.1 HIPÓTESIS	11
2.2 OBJETIVO GENERAL	11
2.3. JUSTIFICACIÓN.....	12
CAPITULO III	14
MARCO TEÓRICO	14
3.1 Residuos sólidos y rellenos sanitarios	14
3.1.1. Situación de México	16
3.1.2. Situación de la ciudad de Mérida Yucatán	17
3.1.3. Manejo de los residuos sólidos	18
3.2. Lixiviados	18
3.2.1. Clasificación de los lixiviados	21
3.2.2. Tratamiento de los lixiviados	22
3.3. Procesos de oxidación avanzada	24
3.3.1. Proceso Fenton	26
3.3.2. Proceso Fenton Homogéneo	27
3.3.3. Los procesos Heterogéneos	28
3.7.3. Reacciones Fenton Heterogéneo	30
3.7.4. Soportes	32
3.7.5. Arcillas pilareadas	33
3.7.6. Barro rojo	35
3.7.7. Carbón activado	36
3.7.4. Materiales cerámicos	40
3.7.6. Zeolitas	42
3.7.7. Preparación del soporte	43
3.7.8. Desactivación catalítica	44
3.7.9. El carbón activado como soporte	45
3.7.10. Impregnación del carbón activado	47
3.7.11. Fenton Heterogéneo	47
3.7.12. Estado del Arte (Fenton Heterogéneo)	48
3.7.13. Degradación de colorantes	49
3.7.14. Remoción de metales	53

3.7.15. Remoción de fenoles.....	54
3.7.16. Lixiviados	56
CAPITULO IV	58
METODOLOGIA	58
4.1 Muestreo de lixiviados.....	58
4.3.1. Determinación del mejor carbón	60
4.3.2. Descripción de técnicas que se utilizaron en los diferentes carbones	61
4.4. Modificación del carbón activado.....	62
4.5 Impregnación del carbón	64
4.5.1 Determinación del precursor de hierro.....	64
4.5.2 Determinación del pH óptimo en la impregnación	65
4.5.3 Determinación del método de impregnación	66
4.6 Tratamiento de estabilización.....	67
4.7 Experimentos catalíticos.....	69
4.7.2 Tiempo de contacto	69
4.8 Ciclos de actividad.....	69
4.9 Análisis	70
CAPITULO V	71
RESULTADOS.....	71
5.1. Determinación del mejor carbón y tratamiento de ácidos.....	72
5.2.1. Determinación del precursor de hierro, por contacto con el lixiviado y porcentaje de remoción de la DQO.....	75
5.2.2.-Determinación del precursor de hierro, por contacto con el lixiviado y porcentaje de remoción del color.....	75
5.3 Determinación del pH óptimo durante la impregnación.....	76
5.5 Tratamiento para estabilización	78
5.6 Cinética del proceso.....	79
5.7 Análisis estructural del carbón activado	80
5.8. Análisis Estadístico	86
5.8.1 Determinación del mejor carbón	86
5.8.2 Determinación del tratamiento ácido	88
5.8.3 Determinación del precursor de hierro.....	89
5.8.4 Determinación del tipo de impregnación.....	90
5.8.5 Determinación del pH óptimo durante la impregnación	92
5.8.6 Tratamiento para estabilización	94
5.8.7 Determinación de dosis de H ₂ O ₂	94
CAPITULO VI.....	96
CONCLUSIONES	96
APÉNDICES.....	109
Apéndice A	109
Apéndice B	110
Apéndice C	111
Apéndice D	112

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1.- Contaminantes en los lixiviados

Tabla 3.2.- Relación entre la edad de los rellenos y las características del lixiviado

Tabla 3.3.- Comparativa de desempeño de diversos procesos para el tratamiento de lixiviados

Tabla 3.4.- Potencial de oxidación de diferentes oxidantes comparado con el electrodo estándar de hidrógeno

Tabla 3.5.- Características y eficiencias del proceso Fenton en lixiviados

Tabla 3.6.- Ventajas y desventajas técnicas de las técnicas de modificación existentes en carbones activados

Tabla 3.7.- Pre-tratamientos más usados en el carbón activado

Tabla 3.8.- Diferentes esquemas de clasificación para las cerámicas

Tabla 3.9.- Principales métodos de preparación del soporte

Tabla 3.10.- Descripción de los diferentes tipos de desactivación catalítica

Tabla 4.1: Especificaciones de los carbones activados

Tabla 4.2. Muestras sometidas a la determinación de área específica y distribución de poros.

Tabla 4.3. Carbones obtenidos en el proceso de modificación del carbón

Tabla 4.4. Precursores de hierro empleados en la impregnación

Tabla 4.5. Nomenclatura de carbones preparados por 2 tipos de impregnación

Tabla 5.1. Caracterización del lixiviado

Tabla 5.2: Porcentaje de remoción de DQO en función del tratamiento ácido de los CA y la dosis de peróxido

Tabla 5.3: Porcentaje de remoción del color en función del tratamiento ácido de los CA y la dosis de peróxido

Tabla 5.4: Características del carbón activado sin tratamiento.

Tabla 5.5 Resultados del análisis superficial del CAG sin tratar y el tratado con HCl e impregnado con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Tabla 5.6.- Características del carbón activado + HCl + impregnación

Tabla 5.7 Características del carbón activado con impregnación Normal

Tabla 5.8: Características del carbón activado con impregnación Sucesiva

Tabla 5.9: Resultados del análisis superficial del CAG sin tratar y el tratado con HCl e impregnado con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Tabla 5.10: Resultados del análisis de Varianza para eficiencia de DQO en función del tipo de carbón y tratamientos ácidos (ANOVA)

Tabla 5.11: Resultados de las pruebas de Rangos múltiples para el % de remoción de DQO en función del tipo de carbón

Tabla 5.12: Codificación usada para el análisis estadístico (tipo de tratamiento)

Tabla 5.13- Resultados de las Pruebas de Rangos Múltiples para la remoción de DQO en función del tratamiento.

Tabla 5.14: Codificación usada para el análisis estadístico (tipo de precursor).

Tabla 5.15: Resultados del Análisis de la Varianza para eficiencia de la DQO en función del tipo de precursor y tratamientos ácidos (ANOVA)

Tabla 5.16: Codificación usada para el análisis estadístico (tipo de impregnación).

Tabla 5.17: Resultados del Análisis de Varianza para eficiencia de la DQO en función del tipo de impregnación (ANOVA)

Tabla 5.18: Resultados de las Pruebas de Rangos múltiples para la remoción de DQO en función del tipo de impregnación.

Tabla 5.19: Resultados del Análisis de Varianza para eficiencia de la DQO en función del pH durante impregnación (ANOVA)

Tabla 5.20: Resultados de las Pruebas de Rangos múltiples para la remoción de DQO en función del pH durante la impregnación.

Tabla 5.21: Pruebas de Rangos Múltiple para porcentaje de remoción de color considerando la dosis de H₂O₂.

INDICE DE FIGURAS

Figura 3.1.-Esquema de un relleno sanitario

Figura 3.2.-Rellenos Sanitarios en México 1996-2011

Figura 3.3.-Imagen satelital del relleno sanitario de la ciudad de Mérida, Yucatán

Figura 3.4.-Clasificación de POAs

Figura 3.5.- Propiedades de los catalizadores Heterogéneos que pueden ser importantes en el rendimiento en condiciones industriales

Figura 3.6.- Cuatro categorías principales de distribución macroscópica de un metal en un soporte

Figura 3.7.- Proceso general de pilarización de arcillas. i.- Intercambio iónico, ii.- tratamiento térmico

Figura 3.8.- Potenciales aplicaciones del barro rojo

Figura 3.9.- Representación esquemática de los cambios de la CNP en la superficie del carbón activado en función del pH.

Figura 3.10.- Grupos oxigenados en la superficie de un carbón activado

Figura 4.1: Diferentes fotografías del relleno sanitario de la ciudad de Mérida

Figura 4.2: Equipo Micromeritics ASAP 20-20

Figura 4.3: Precursores de hierro (sulfato ferroso y cloruro ferroso)

Figura 4.4: Precursores de hierro (sulfato ferroso y cloruro ferroso)

Figura 4.5.- Procedimiento para determinar el precursor de hierro

Figura 4.6.- Procedimiento para determinar el pH óptimo durante la impregnación

Figura 4.7: Procedimiento para evaluar el tipo de impregnación

Figura 4.8: (a) Mufla empleada para el tratamiento térmico, (b) liofilizadora empleada

Figura 4.9: Procedimiento para evaluar el tratamiento térmico

Figura 4.10: Experimentos catalíticos

Figura 5.1: % de remoción de DQO y color con tratamientos ácidos y 2 tipos de carbón (mesoporoso y microporoso)

Figura 5.2. Concentración of Fe^{2+} en los diferentes carbones tratados sin y con impregnación de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Figura 5.3. Concentración of Fe^{2+} en los diferentes carbones tratados sin y con impregnación de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Figura 5.4. Diagrama de pE-pH del hierro en medio acuoso.

Figura 5.5. Porcentaje de remoción de la DQO con dos precursores de hierro

Figura 5.6. Porcentaje de remoción de la DQO con dos precursores de hierro

Figura 5.7: % de remoción de DQO y color en función del pH durante la impregnación

Figura 5.8. Remoción promedio de DQO y Color en función del tratamiento térmico

Figura 5.9: % de remoción en función del tiempo en minutos

Figura 5.10: Obtención de la constante cinética de la remoción en función de la DQO.

Figura 5.11. Isotherma de adsorción y desorción del carbón activado sin tratamiento.

Figura 5.12: Distribución de poros del carbón activado sin tratamiento.

Figura 5.13. Isotherma de adsorción y desorción del carbón activado + HCl + impregnación

Figura 5.14.- Distribución de poros del carbón activado + HCl + impregnación

Figura 5.15. Análisis superficial del CAG tratado con HCl y con dosis de 6.4 mg/L de H_2O_2 . (a). CAG sin impregnar. (b) Impregnado con $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, los gránulos pequeños corresponden a la impregnación

Figura 5.16: Remoción promedio de DQO en función del tipo de carbón

Figura 5.17: Remoción de color en función del tipo de carbón

Figura 5.18: Remoción de la DQO en función del tipo de tratamiento

Figura 5.19: Remoción del Color en función del tipo de tratamiento

Figura 5.20: Remoción de la DQO en función del tipo de precursor

Figura 5.21: Remoción de la DQO en función del tipo del tipo de impregnación

Figura 5.22: Remoción del Color en función del tipo del tipo de impregnación

Figura 5.23. Remoción promedio de la DQO en función del pH en la impregnación

Figura 5.24: Medias del porcentaje de remoción de la DQO en función del tratamiento térmico

RESUMEN

Los componentes orgánicos contenidos en los lixiviados resultantes de la descomposición de residuos son difíciles de degradar. También contienen componentes inorgánicos, como compuestos de nitrógeno, fosfatos y cloruros, también Ca, Mg, K y metales pesados. El volumen del lixiviado y su composición varían dependiendo de la biogeoquímica del sitio los tipos de residuos depositados y la edad del relleno sanitario. Se presenta la aplicación de un proceso de adsorptivo y oxidativo del Fe(II) como nanocatalizador impregnado en carbón activado lignítico (CAG) para un proceso Fenton Heterogéneo, este carbón funcionó como matriz sólida sin impregnar e impregnada con el Fe (II) para el tratamiento de un lixiviado proveniente de un relleno sanitario en la ciudad de Mérida, Yucatán, México. Se determinó la eficiencia del proceso Fenton Heterogéneo para la remoción de la DQO y el Color en los lixiviados crudos utilizando un carbón activado mesoporoso tratado con ácidos e impregnado con Fe (II). Se estudió el comportamiento del CAG tratado con HCl, HNO₃ y mezcla de ambos ácidos, con lavados de H₂O caliente, para su posterior impregnación con Fe (II) utilizando FeCl₂.4H₂O y FeSO₄.7H₂O, donde se seleccionó el carbón tratado con HCl y la sal FeSO₄.7H₂O, para su posterior estabilización, tratándose térmicamente y sin tratamiento térmico (liofilización). La estabilización mediante liofilización sin el tratamiento térmico fue fundamental ya que no hubo deterioro de la superficie del carbón tratado, ni alteración del Fe²⁺, lo que generó eficiencia para el proceso Fenton Heterogéneo. El HCl tuvo la ventaja de no oxidar previamente el Fe(II). Se realizaron pruebas de dosificación de H₂O₂ para seleccionar la mejor dosis y tener la concentración adecuada de radicales HO•. Se obtuvo con la selección del procedimiento indicado, arriba del 80% de rendimiento de remoción de la DQO y del Color del lixiviado crudo. Para tener un índice de confianza de las variables seleccionadas, (los ácidos y la impregnación), se efectuó un estudio estadístico mediante el software STATGRAPHICS CENTURION XVII. Finalmente cabe mencionar que el carbón lignítico mesoporoso utilizado fue adecuado para este tipo de proceso adsorción-oxidación y este método presentó la ventaja de no producir lodos como el Fenton tradicional

ABSTRACT

Organic components contained in leachates resulting from decomposition of waste are difficult to degrade. They also contain inorganic components, as nitrogen compounds, phosphates, and chlorides, also Ca, Mg, K, and heavy metals. Leachate volume and its composition vary depending on biogeochemistry of type site of deposited residues, and age of sanitary landfill. Is presented the application of an adsorptive and oxidative process of Fe (II) as a Nano catalyst impregnated with lignite activated carbon (GAC) for a Fenton Heterogeneous process, this coal was used as a solid matrix without impregnation and impregnated with Fe (II) for treatment of a leachate from a landfill in the city of Mérida, Yucatan, Mexico. In this study was determined the efficiency of Heterogeneous Fenton process for to remove Chemical Oxygen Demand (COD) and Color from crude leachates using mesoporous activated carbon, previously treated with HCl, HNO₃, and a mixture of both acids and impregnated with Fe²⁺ on active carbon, for subsequent impregnation with Fe (II) using FeCl₂·4H₂O and FeSO₄·7H₂O, where the HCl treated coal and FeSO₄·7H₂O salt were selected for later stabilization, being treated thermally and without heat treatment (lyophilization). The stabilization by lyophilization without the heat treatment was fundamental since there was no deterioration carbon surface, nor alteration of Fe²⁺, which generated efficiency for the Fenton Heterogeneous process. For leachate treatment by Heterogeneous Fenton reaction, it was selected carbon pretreatment with HCl acid and impregnation with FeSO₄·7H₂O. Treatment with HCl presented the advantage of not prematurely oxidize to Fe(II). In order to select an optimal dose and achieve an adequate concentration of HO• radicals dosage tests was carried out H₂O₂. By selecting the indicated procedure, it was obtained more than 80% performance in removing COD and Color from crude leachate. The confidence level for the selected variables (acids and impregnation) was determined by a statistical analyzes using STATGRAPHICS CENTURION XVII software. Finally, mesoporous GAC used in this study was found to be adequate for this oxidation process, and this method presented the advantage of not producing sludge as in traditional Fenton reaction.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

En México, el uso de rellenos sanitarios se ha incrementado en la actualidad, debido a su eficiencia, economía y facilidad de instalación. Su uso extendido se debe en gran parte a su bajo costo inicial en comparación con otros métodos. Uno de los residuos generados en los rellenos sanitarios, es el lixiviado. Los lixiviados en general poseen una carga orgánica muy elevada, así como sustancias tóxicas. El volumen y la calidad de los lixiviados dependen de muchos factores, como tipo de población, estilo de vida, hábitos alimenticios, actividades industriales y el clima, por lo que, si no se toman las medidas adecuadas, la generación de estos líquidos pueden afectar al medio ambiente circundante.

Los rellenos sanitarios ubicados en la península de Yucatán representan un mayor riesgo de contaminación, debido a las características del suelo Kárstico muy fracturado y a que el acuífero se encuentra a poca profundidad. Debido a esta problemática se han llevado a cabo diversas investigaciones con la finalidad de darle un tratamiento a estos líquidos para que puedan ser dispuestos de manera adecuada en cumplimiento de la NOM-001-SEMARNAT -1996.

En la literatura es posible encontrar una gran variedad de experiencias en el tratamiento de lixiviados, con resultados muy variados, siendo los procesos de oxidación avanzada específicamente el Fenton el que ha logrado remociones entre 60% y 75% (Wizniowski *et al.* 2006), sin embargo, la generación de lodos, las grandes cantidades de hierro usados y su necesidad de recuperación al final se convierte en su principal desventaja. Para solucionar este problema las publicaciones actuales presentan a los nanocatalizadores de hierro impregnados en carbón activado como un proceso con mucho potencial en el campo de la investigación, ya que elimina la necesidad de recuperar el hierro y la generación de los lodos.

El desarrollo de este trabajo de investigación proporcionará herramientas para futuras investigaciones de este proceso aplicado a los lixiviados.

CAPITULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La impregnación de nanocatalizadores en carbón activado se presenta como una alternativa para solucionar el problema del tratamiento de lixiviados del relleno sanitario, pero sin la generación de lodos producidos por la lixiviación del hierro y el excesivo volumen de reactivos necesarios en un Fenton homogéneo. Las bondades de este proceso radican en su capacidad de adsorber y oxidar de manera simultánea. La capacidad oxidativa del proceso tiene como función romper las macromoléculas presentes en los lixiviados y la capacidad adsortiva propia del carbón activado se encarga de adsorber las moléculas simples derivadas de la oxidación. Sin embargo, aún es importante estudiar las técnicas de impregnación, así como la manipulación de las características químicas superficiales del carbón activado con la finalidad de lograr una impregnación homogénea y por tanto una mejor eficiencia del proceso.

Debido a la potencialidad de optimización en cada etapa, el proceso de impregnación de nanocatalizadores de hierro en carbón activado es una opción para el estudio y tratamiento de lixiviados del relleno sanitario.

2.1 HIPÓTESIS

Mediante el uso de nanocatalizadores de hierro impregnados en carbón activado, se logra una remoción similar al de un proceso Fenton homogéneo/adsorción sin el empleo de exceso de reactivos (H_2O_2 y Fe) y sin la formación de lodos, debido a que no se produce lixiviación del hierro por encontrarse adsorbido al soporte de carbón activado.

2.2 OBJETIVO GENERAL

Determinar la capacidad adsortiva y oxidativa del carbón activado granular (GAC) impregnado con nanocatalizadores de hierro en el tratamiento de lixiviados.

2.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la influencia del tipo de soporte de carbón activado (CA) y precursor de hierro, con el fin de evaluar el efecto tanto de las distintas propiedades del carbón activado como del precursor utilizado. A partir de este estudio se seleccionarán el soporte y el precursor más adecuados para la preparación de este tipo de catalizadores Fe/CA.
- Modificar las características del carbón activado para obtener la dosis óptima de hierro impregnado.
- Determinar el efecto del contenido y dispersión de hierro, empleando distintos métodos de impregnación y temperaturas de calcinación
- Determinar la dosis óptima de H₂O₂
- Determinar el tiempo de contacto óptimo en función de la dosis de H₂O₂.
- Determinar la composición química del lixiviado después del tratamiento con carbón activado impregnado con nanocatalizadores de hierro, con el fin de evaluar la eficiencia del proceso.

2.3. JUSTIFICACIÓN

En la mayor parte del mundo muchos rellenos sanitarios de gran tamaño continúan siendo diseñados y operados. En México se registra un incremento en el uso de rellenos sanitarios como método de generación de residuos y aunque en los países europeos y algunas otras regiones del mundo los rellenos sanitarios están jugando un papel cada vez menor en las gestiones de residuos con un menor número de sitios nuevos, es un hecho que la generación de lixiviados es y continuará siendo el principal problema.

Particularmente en la región sureste de México donde se encuentra localizado el relleno sanitario de la ciudad de Mérida las características kársticas del suelo y un acuífero que subyace a escasa profundidad (6 a 8 m) lo vuelven muy vulnerable ante un mal manejo de los lixiviados producidos por los rellenos sanitarios y los efectos de las condiciones climáticas como es el caso del elevado índice de humedad que

ocasiona una casi nula evaporación y por ende el rebosamiento de las lagunas de evaporación.

Ante este problema se han estudiado diversos métodos para el tratamiento de los lixiviados sin embargo pocos son los que han dado buenos resultados, entre los más destacados se encuentran los procesos de oxidación avanzada y específicamente el Fenton. La eficiencia del proceso Fenton se limita por algunas desventajas: elevados volúmenes de lodos generados pudiendo exigir un tratamiento secundario para su recuperación, altas concentraciones de H_2O_2 y un pH muy bajo requerido. Las desventajas del Fenton se pueden superar empleando nanocatalizadores de hierro impregnados en carbón activado disminuyendo la cantidad de iones de hierro necesarias y permitiendo una operación a pH no tan ácidos.

El empleo de nanotecnología y su uso para el tratamiento de aguas y líquidos contaminantes se encuentran como una de las aplicaciones más prometedoras, por tanto, el uso de nanocatalizadores de hierro impregnados en carbón activado para tratar lixiviados de rellenos sanitarios obedece a la tendencia actual.

CAPITULO III

MARCO TEÓRICO

3.1 Residuos sólidos y rellenos sanitarios

Las actividades antropogénicas siempre han generado residuos. Sin embargo, en un mundo de consumo como el actual, el volumen generado por los residuos sólidos es inmenso y el término “basura” ahora significa un serio problema (Olivero y Noguera 2010).

Debido al rápido desarrollo económico en años recientes, la excesiva generación de residuos sólidos municipales ha sido identificada como uno de los más graves problemas ambientales en el mundo, el cual necesita ser abordado con urgencia para la protección del medio ambiente (Armijo *et al.* 2010; Li *et al.* 2011). La cantidad y calidad de los residuos sólidos municipales (RSM) dependen de varios factores como la población, estilo de vida, hábitos de alimentación, actividades comerciales e industriales en el área, tradiciones culturales y el clima (Kumar *et al.* 2008; Gabska y Wolski 2011). Diferentes estudios muestran que la composición de los residuos sólidos también puede variar estacionalmente y geográficamente (Armijo *et al.* 2010).

De acuerdo con el Reporte del Ministerio del Medio Ambiente, Japón (2006) en el año 2000 a nivel mundial la cantidad de residuos generados ascendió a 12.7 billones de toneladas y se predice que para el año 2025 será de aproximadamente 19 billones de toneladas y para el año 2050 ascenderá a 27 billones de toneladas. Ante la gran problemática de darle una correcta disposición final a los residuos, se emplean los rellenos sanitarios por lo general tecnificados, debido a su economía y a su capacidad de minimizar efectos ambientales adversos. Por lo tanto, un relleno sanitario se presenta como una técnica de disposición final de los residuos sólidos en el suelo. Esta técnica utiliza principios de ingeniería para confinar la basura en un área lo más estrecha posible, cubriéndola con capas de tierra diariamente y compactándola para reducir su volumen (Figura 3.1). Actualmente se refiere a una instalación diseñada y

operada como una obra de saneamiento básico (Visvanathan *et al.* 2004; Sabahi *et al.* 2009).

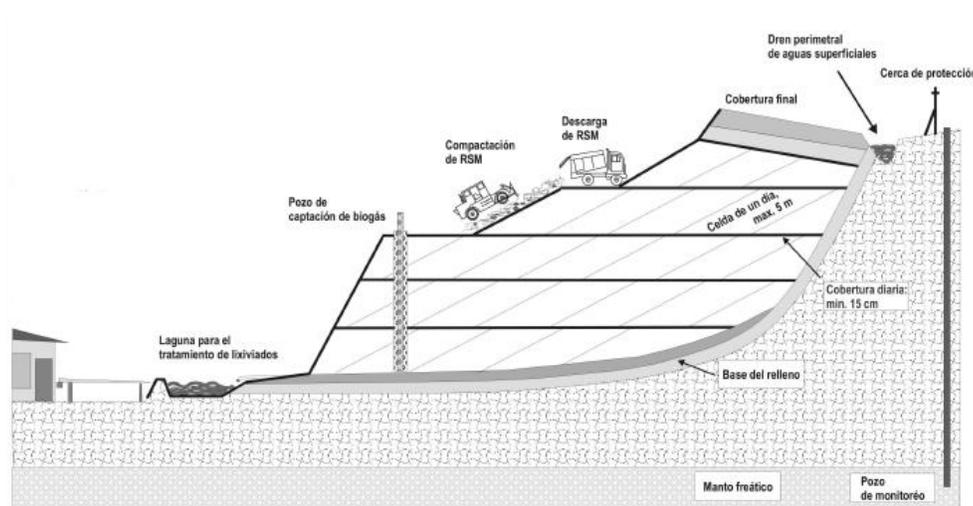


Figura 3.1. Esquema de un relleno sanitario (Secretaría de Ecología del Estado de México, 2008)

En la mayoría de los países el destino final más común de los residuos sólidos son los rellenos sanitarios. Sin embargo, uno de los problemas ambientales más graves en la actualidad se deriva de los residuos líquidos que generan, mejor conocidos como lixiviados (Renou *et al.* 2008, Droppelmann y Oettinger 2009). El método de rellenos sanitarios como disposición final de residuos sólidos ha sido ampliamente aceptado debido a sus ventajas económicas (Koumaki *et al.* 2011). Así aproximadamente el 95% del total de residuos sólidos municipales (RSM) recolectados en el mundo, son dispuestos usando el método del relleno sanitario principalmente el tecnificado (Kurniawan *et al.* 2006; Li *et al.* 2010).

Es importante destacar que países desarrollados como Alemania y Estados Unidos, han disminuido el uso de los rellenos sanitarios debido al incremento de residuos y la poca facilidad para su reciclaje y recuperación. Para ello han legislado de manera efectiva sobre los residuos sólidos, obteniendo como consecuencia, una disminución del número de rellenos sanitarios: en 1970 se contaba con cerca de 50,000 rellenos

sanitarios y hasta el año 2000 había únicamente 333 (Zhang *et al.* 2011). Sin embargo, el relleno sanitario en Europa aún continúa siendo el más utilizado para la disposición final de residuos (Wiszniowski *et al.* 2006).

3.1.1. Situación de México

En México aproximadamente el 90% de los residuos sólidos municipales producidos son depositados en el suelo en tiraderos al aire libre, tiraderos incontrolados, no supervisados y en pocos casos en rellenos sanitarios (Alcántara *et al.* 2005). Según fuentes oficiales hasta el 2011 como se observa en la figura 3.2, México contaba con 196 rellenos sanitarios a lo largo del país, con una capacidad de 26,136, 000 t; 20 rellenos de tierra controlados con capacidad de 3, 247, 000 t, 216 sitios controlados con capacidad de 29, 563,100 t y una cantidad muy grande de sitios no controlados. Otro dato importante es la generación anual del 2011 que fue de 41, 062,500 t y 0.99 (kg/hab/d) (SEMARNAT, 2011).

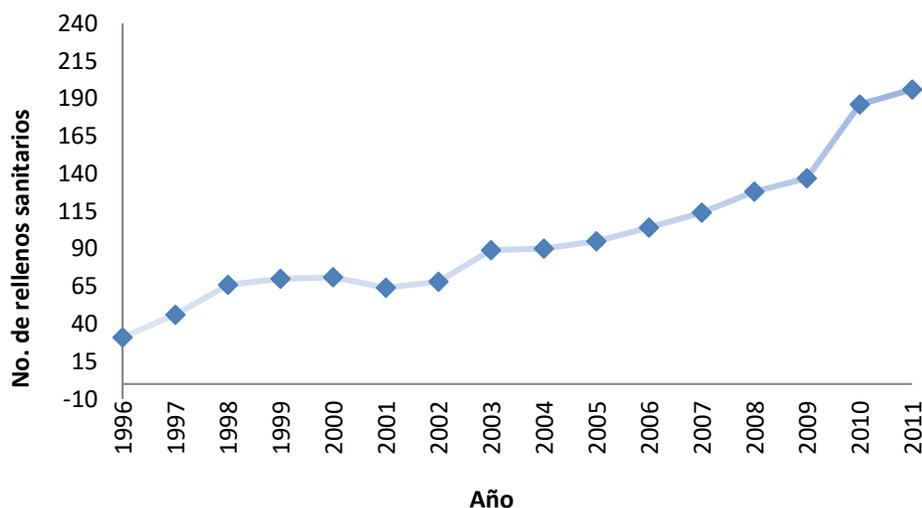


Figura 3.2: Rellenos sanitarios en México 1996-2011 (SEMARNAT, 2011).

En cifras de generación de residuos se observa que la media per cápita en México está por encima de lo predicho (0.70 vs 0.99 kg/hab/d), lo cual obliga a poner atención especial a estas cifras para un adecuado manejo de los rellenos sanitarios.

3.1.2. Situación de la ciudad de Mérida Yucatán

La ciudad de Mérida Yucatán cuenta con un relleno sanitario ubicado al norte de la ciudad en un área de 18 ha, su capacidad es de 2.6 millones de toneladas de residuos sólidos y es operado por la empresa PROACTIVA (Figura 3.3).



Figura 3.3: Imagen satelital del relleno sanitario de la ciudad de Mérida, Yucatán

El inicio de operaciones del actual relleno sanitario se remonta a 1997 y fue programado para durar 15 años, cuenta con 8 celdas para su operación. Estrictamente, el relleno sanitario terminó su vida útil de manera prematura en 2010 debido a la modificación de los hábitos de consumo y al incremento de la población.

Según las estadísticas en 1997 la ciudad de Mérida generaba 550 t/d y hasta 2010 era de 750 t/d esto provocó la disminución acelerada del tiempo de vida útil del relleno.

El censo del INEGI 2010 reportó una población total de 830,732 habitantes (INEGI 2010), considerando la cantidad de residuos generados de 750 t/d, la generación per cápita para la ciudad de Mérida es de 0.9036 kg/hab/d, muy por encima de lo que se reporta por la SEMARNAT para la zona sur-sureste que es de 0.76 kg/hab/d (SEMARNAT-SNIARN). Con las cifras reales la generación per cápita es muy similar a la zona Norte y centro del país, sin contar al DF.

3.1.3. Manejo de los residuos sólidos

Una planeación exitosa de la administración de los residuos sólidos debe estar basada en disponer de la información vital acerca de la cantidad y el tipo de material que está siendo generado. La cantidad y composición de los residuos sólidos tendrá un impacto directo a la selección de tecnologías para el manejo y disposición. Esta información también será usada para determinar el potencial impacto ambiental asociado a la disposición (Armijo *et al.* 2010).

3.2. Lixiviados

Las experiencias en el manejo de rellenos sanitarios colocan a los lixiviados producidos por estos como uno de los residuos más recalcitrantes que deben de ser considerados como una fuente potencial de contaminación, que sin un tratamiento adecuado pueden penetrar y mezclarse con aguas superficiales y subterráneas pudiendo ocasionar daños irreversibles a los ecosistemas (Yilmaz *et al.* 2010; Mohajeri *et al.* 2011; Pastor y Hernández 2012).

Al ser los rellenos sanitarios lugares abiertos y expuestos a las inclemencias del tiempo y más específicamente de la lluvia, potencia la generación de lixiviados que se infiltran a través de las capas del relleno sanitario provocando que haya una interacción bacteriológica y en particular con sustancias orgánicas e inorgánica, ocasionando un arrastre de metales pesados (Sabahi *et al.* 2009; Koumaki *et al.* 2011; Adeola *et al.* 2011; Buenrostro *et al.* 2011). La producción de lixiviados comienza en etapas muy tempranas del relleno y continua hasta por décadas (Mahmud *et al.* 2011), e incluso como documentan Pastor y Hernández (2012) en sus investigaciones en rellenos sanitarios revelaron la presencia de metales pesados (Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd) después de 20 años.

Por tanto, el principal problema ambiental experimentado en los rellenos sanitarios es el resultado de la filtración de lixiviados en el sitio y la posterior contaminación de la tierra circundante y el agua (Kjeldsen *et al.* 2002; Mahmud *et al.* 2011). Las mejoras

en la ingeniería de los rellenos sanitarios se han enfocado a reducir la producción de lixiviados, recolecta y tratamiento de los lixiviados antes de la descarga y por lo tanto limitando la infiltración de lixiviados en el suelo circundante (Mahmud *et al.* 2011). La producción de lixiviados se ha observado que es generalmente mayor cuando los residuos se encuentran con un grado de densidad de compactación baja con respecto a lo sugerido (0.8–1.0 t/m³), ya que la compactación reduce la tasa de filtración (Renou *et al.* 2008; Sormunen *et al.* 2008; Mahmud *et al.* 2011).

La composición de un lixiviado dependerá del manejo del relleno sanitario, es decir, del tipo de residuos, edad y la recolección de lixiviados (Jiménez *et al.* 2002). La biodegradabilidad del contenido orgánico y la compactación de las capas de los residuos brindan un ambiente anaerobio, a esto se debe en parte que la composición de los lixiviados de diferentes rellenos tenga similitudes (Kjeldsen *et al.* 2002; Sormunen *et al.* 2008). Los parámetros más comunes para caracterizar un lixiviado son: DQO, DBO, pH, conductividad, COT, fenoles (Jiménez *et al.* 2002).

Típicamente el lixiviado puede ser caracterizado en tres grupos que son principalmente materia orgánica, materia inorgánica y compuestos xenobióticos (Tabla 3.1) (Heng *et al.* 2010; Vedrenne *et al.* 2012). Aparte de estos, otros compuestos probablemente se encuentren presentes en los lixiviado como: arseniato, bario, borato, cobalto, litio, mercurio, selenatos y sulfuros, sin embargo, se presentan en pequeña cantidad y de menor nivel significativo (Wiszniewski *et al.* 2006; Heng *et al.* 2010; Pohontu *et al.* 2010).

Tabla 3.1: Contaminantes en los lixiviados (Heng *et al.* 2010).

Grupo de contaminantes en los lixiviados	Compuestos
Materia orgánica	Ácidos, alcoholes, aldehídos, ácidos grasos volátiles (AGV's), ácidos fúlvicos y húmicos.

Grupo de contaminantes en los lixiviados	Compuestos
Materia inorgánica	Sulfato, cloruro, amonio, calcio, magnesio, sodio, potasio, hierro y manganeso y metales pesados como el plomo, níquel, cobre, cadmio, cromo y zinc.
Compuestos Xenobióticos	Hidrocarburos aromáticos, fenoles, alifáticos clorados, pesticidas se incluyen bifenilos policlorados(BPC's), dioxinas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's), etc.

Los lixiviados como se indica en la tabla 3.1, son ricos en diversos contaminantes, incluyendo materia orgánica disuelta (ácidos grasos volátiles, húmicos y fúlvicos), componentes inorgánicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^-) metales pesados y compuestos orgánicos xenobióticos. El volumen y la composición del lixiviado dependen de la biogeoquímica del sitio, los tipos de residuos depositados y la edad del relleno sanitario [3]. Este fluido representa un riesgo de contaminación del agua y suelo y por supuesto a la salud humana. La selección del proceso de tratamiento de lixiviados es una tarea compleja [4], [5]. No existe, por tanto, un sistema de tratamiento exclusivo para los lixiviados; por el contrario, se proponen normalmente numerosos métodos de tratamiento que se combinan e incluyen procedimientos biológicos, precipitación química, adsorción con carbón activado granular (CAG), sedimentación, flotación y filtración como tratamientos generales, así como otros específicos como oxidación o reducción química, intercambio iónico, membranas, stripping y oxidación húmeda [6]. Sin embargo, estos procedimientos usualmente resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por las legislaciones locales. Por esta razón, se está expandiendo el uso de los procesos de oxidación avanzada (POA), que consisten en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes que involucran la generación y uso de especies transitorias, principalmente el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) [7], [8]. Adicionalmente a los compuestos ya descritos, los lixiviados pueden estar contaminados también por bacterias, incluyendo bacterias aeróbicas, psicrófilos, mesófilos, coliformes fecales y

bacterias formadoras de esporas de *Clostridium* y hongos filamentosos (Gajski *et al.* 2011; Matejczyk *et al.* 2011).

Los lixiviados presentan características físicas en las que predomina un olor fuerte y un color amarillo-naranja, variando hasta un color oscuro. El olor acre es característico a la presencia de compuestos sulfurados como en el caso del mercaptano (Pohontu, *et al.* 2010).

3.2.1. Clasificación de los lixiviados

Al ser los lixiviados líquidos con una gran variedad de compuestos, es necesario tener en cuenta muchos factores para poder clasificarlos y proponer algún tratamiento adecuado. Los lixiviados comúnmente se pueden clasificar de acuerdo a la edad del relleno sanitario en: jóvenes, Intermedios y maduros, cada uno con características muy específicas que se describen a continuación en la Tabla 3.2

Tabla 3.2: Relación entre la edad del relleno y las características del lixiviado (Visvanathan *et al.* 2004).

Relleno sanitario	Joven	Intermedio	Maduro
Edad (años)	< 5	5 - 10	> 10
Tipo de lixiviado	I (Biodegradable)	II (Intermedio)	III (Estabilizado)
pH	< 6.5	6.5 - 7.5	> 7.5
DQO(mg/l)	> 10,000	< 10,000	< 5,000
(DBO ₅ /DQO)	< 0.5	0.1 - 0.5	< 0.1

Los lixiviados jóvenes se encuentran generalmente más contaminados que los lixiviados maduros. Con el tiempo, el pH de un lixiviado maduro pasa de ligeramente ácido a neutro, y la proporción DBO₅/DQO disminuye, a esta relación se le conoce como índice de biodegradabilidad (IB) e influye directamente en la elección del tratamiento ya que los tratamientos biológicos no funcionan a un índice de

biodegradabilidad muy bajo, se recomienda para su uso un IB de más de 0.6 (Goi *et al.* 2010, Yilmaz *et al.* 2010).

3.2.2. Tratamiento de los lixiviados

El tratamiento de los lixiviados depende de la calidad y cantidad de entrada de los lixiviados, los límites de descarga o requisitos de eficiencia, cantidad de productos residuales y su manejo, ubicación del sitio y la economía.

Los procesos físicos y químicos incluyen la reducción de sólidos en suspensión, las partículas coloidales, el material flotante, el color y los compuestos potencialmente tóxicos por coagulación -floculación, adsorción y oxidación química. Los tratamientos físico-químicos para el lixiviado de rellenos sanitarios se utilizan en trenes de tratamiento (pre-tratamiento o pulimento) o para el tratamiento de un contaminante específico.

Tabla 3.3: Comparativa de desempeño de diversos procesos para el tratamiento de lixiviados (Visvanathan *et al.* 2004)

Tratamiento	Joven <5 años	Intermedio 5-10 años	Maduro >10 años	Metales	Sólidos
Físicos					
Evaporación natural	A	A	A	A	A
Flotación	NA	NA	NA	B	A
Filtración	NA	NA	NA	A	A
Procesos de membrana	A	A	A	A	A
Químicos					
Coagulación-precipitación	C	B	C	A	A
Oxidación química (POAs)	C	B	B	A	A
Intercambio iónico	C	B	B	A	A
Adsorción carbón activado	C	B	A	NA	NA
Biológicos					

Aeróbico suspendido	A	B	C	A	B
Película aeróbica fija	A	B	C	A	B
Anaeróbica suspendida	A	B	C	A	B
Película anaeróbica fija	A	B	C	A	B

A= bueno, B=regular, C=Malo, NA=no aplicable

Entre los procesos fisicoquímicos en la última década ha cobrado mucha relevancia la oxidación química, que lo convierte en un tratamiento ampliamente estudiado en el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios alrededor del mundo. El interés se ha enfocado a los procesos de oxidación avanzada (POAs) (Mohajerani *et al.* 2009; Wang y Xu 2012). En la actualidad es muy común el uso de los tratamientos biológicos debido a su simplicidad y a su alta relación costo-eficiencia en lixiviados jóvenes para eliminar las altas concentraciones de DBO, sin embargo, la complejidad y variabilidad de los lixiviados que no se limitan únicamente a la DBO obligan a hacer uso de la combinación de un tratamiento fisicoquímico con un biológico para obtener remociones aceptables (Mohajerani *et al.* 2009).

Se puede mencionar entre algunos tratamientos estudiados para el tratamiento de lixiviados a la coagulación que es un proceso de desestabilización química de las partículas coloidales que se producen al neutralizar las fuerzas que los mantienen separados, por medio de la adición de los coagulantes químicos y la aplicación de la energía de mezclado y por otra parte la floculación es el proceso que sigue a la coagulación, que consiste en la agitación de la masa coagulada que sirve para permitir el crecimiento y aglomeración de los flóculos recién formados con la finalidad de aumentar el tamaño y peso necesarios para sedimentar con facilidad (Cárdenas 2000).

Amokrane *et al.* 1997; Tatsi *et al.* 2003; Wiszniowski 2006 y Aziz *et al.* 2007 han estudiado diferentes tratamientos de los lixiviados con procesos de floculación-coagulación, la optimización del proceso depende de la selección adecuada del coagulante, lo cual a su vez es función de las condiciones experimentales. Sin embargo, la adsorción parece ser un método importante en el tratamiento de lixiviados (Méndez *et al.* 2008).

El adsorbente más extensamente usado es el carbón activado, esto es porque puede llegar a disminuir del 65% hasta el 80% en la DQO (Méndez *et al.*, 2002; Bódalo *et al.*, 2007).

3.3. Procesos de oxidación avanzada

El concepto de “Procesos de Oxidación Avanzada” fue establecido por Glaze *et al.* (1987). POAs fue definido como el proceso de oxidación a temperatura y presión ambiente el cual genera radicales hidroxilo en cantidad suficiente para efectuar la purificación del agua. El mecanismo principal de los POAs es la generación de radicales hidroxilo (OH•) que son poderosos y no selectivos oxidantes químicos, eficaces en la destrucción de productos químicos orgánicos que reaccionan muy rápidamente ($k=10^8-10^{10} \text{ L}\cdot\text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) con casi todos los compuestos orgánicos ricos en electrones (Stasinakis 2008). Como es posible observar en la Tabla 3.4 su alto poder oxidante (2.80 V) se encuentra por encima del ozono (2.42 V) y el peróxido de hidrógeno (1.78 V) (Munter 2010; Wang y Xu 2012).

Tabla 3.4: Potencial de oxidación de diferentes oxidantes comparado con el electrodo estándar de hidrógeno (Munter 2010).

Especies oxidantes	Poder relativo de oxidación (V)
Cloro	1.36
Ácido hipocloroso	1.45
Pergamanato	1.68
Peróxido de hidrógeno	1.78
Ozono	2.42
Oxígeno	2.42
Radical hidroxilo (OH•)	2.80
Flúor	3.03

Es importante destacar que los radicales hidroxilo pueden oxidar la materia orgánica mediante dos vías, dependiendo de la naturaleza de los contaminantes: eliminación radical de átomos de hidrógeno y adición del $\text{OH}\cdot$ a un compuesto insaturado, alifático o aromático (Mohajerani *et al.* 2009; Barroso 2010).

Si un compuesto puede ser oxidado mediante el radical $\text{OH}\cdot$ pueden ser susceptibles a ser tratados mediante POAs que son muchos y muy variados. Estos procesos de oxidación avanzada pueden ser clasificados en procesos No fotoquímicos y procesos Fotoquímicos (Figura 3.4) (Barroso 2010; Poyatos *et al.* 2010).

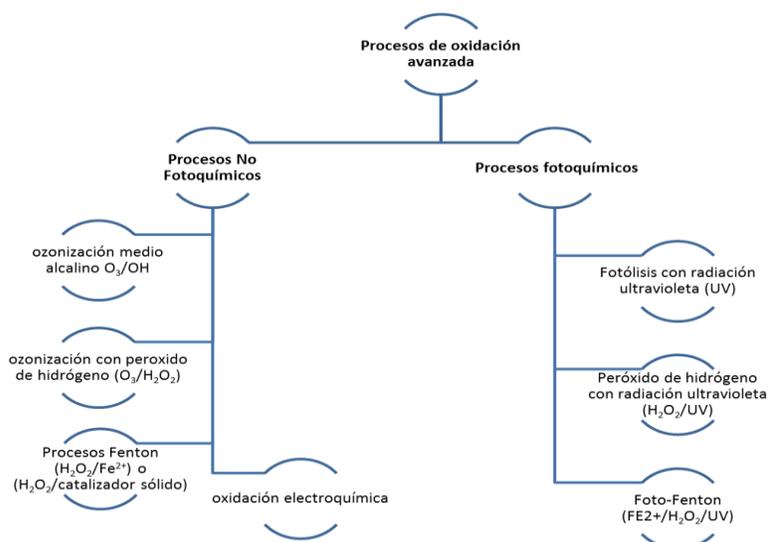


Figura 3.4: Clasificación de POAs

Los procesos de oxidación avanzada logran la completa mineralización de los contaminantes a CO_2 , agua, compuestos inorgánicos o la transformación en productos menos dañinos. Además de la descomposición parcial de contaminantes orgánicos no biodegradables se puede dar lugar a productos intermedios (Cañizares *et al.* 2007; Hu *et al.* 2011). Por esta razón los procesos de oxidación avanzada se han utilizado como tratamiento previo de un proceso biológico debido a su eficiencia y viabilidad desde el punto de vista económico.

Los procesos de oxidación avanzada son comúnmente aplicados para oxidar la materia orgánica hasta llevarla a estados de oxidación estables y mejoran la biodegradabilidad de contaminantes orgánicos recalcitrantes para posteriormente hacerlo compatible con tratamientos biológicos.

3.3.1. Proceso Fenton

El proceso Fenton es uno de muchos procesos de oxidación avanzada (POAs), basados en la generación de radicales hidroxilo, los cuales atacan a moléculas complejas. El uso del Fe en el proceso Fenton es muy extendido debido a que probablemente es el mejor metal de transición para la activación del H_2O_2 (Duarte *et al.* 2011).

El proceso Fenton se denomina a la combinación de un ion ferroso (catalizador) y peróxido de hidrógeno (agente oxidante). Las reacciones principales del mecanismo se ejemplifican en las ecuaciones siguientes, donde la ecuación 2 hace referencia a la regeneración (Ramírez *et al.* 2007; Duarte *et al.* 2011):



Los principales parámetros que afectan al proceso Fenton son: el pH de la solución, la cantidad de iones ferrosos, concentraciones de H_2O_2 , concentración inicial del contaminante y la presencia de otros iones (Ramírez *et al.* 2007; Stasinakis 2008). Los productos oxidados son generalmente compuestos de bajo peso molecular que son a menudo más fácilmente biodegradables y en algunos casos se reducen a dióxido de carbono y agua. Sin embargo, cabe señalar que el proceso Fenton homogéneo tiene una desventaja importante: las reacciones necesitan entre 50-80 mg/L de iones hierro en solución, que es muy por encima de las directivas de la Unión Europea que permiten

sólo 2 mg/L de iones de Fe en el agua tratada que se vierten directamente en el medio ambiente (Ramírez *et al.* 2007). Además, la eliminación y/o tratamiento de los iones de Fe que contienen lodos difíciles de remover debido a que son poco densos.

3.3.2. Proceso Fenton Homogéneo

El proceso Fenton homogéneo en la última década ha sido objeto de múltiples investigaciones con el auge de los procesos de oxidación avanzada. Sus aplicaciones son amplias y se ha usado para el tratamiento de aguas residuales, aguas textiles, lixiviados por mencionar algunos. El proceso ha sido extensamente estudiado para el tratamiento de lixiviados que es posible encontrar dosis calculadas, relación del H₂O₂, pH óptimo, así como también los tiempos de reacción y la cinética.

En la Tabla 3.5 se presentan las características, el % de remoción, el pH óptimo y la dosis de reactivos empleados para el tratamiento de lixiviados. Las remociones máximas se encontraron alrededor del 75%.

Tabla 3.5: Características y eficiencias del proceso Fenton en lixiviados.

No.	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	pH	Remoción DQO (%)	DBO/DQO	Fe ²⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (g/L)	Referencia
1	1050–2020	50–270	4	60	NA	600–800	0.2	Gau and Chang 1996
2	1150	3–5	3	70	NA	56	2.44	Kim <i>et al.</i> 1997
3	2000	87	3.5	69	0.58	120	1.5	Kim and Huh 1997
4	282–417	NA	3	49–76	NA	1250	1	Yoon <i>et al.</i> 1998
5	NA	NA	3	50	NA	NA	1.6	Schulte <i>et al.</i> 1995
6	1800	225	3	52	0.22	2000	1.5	Kim <i>et al.</i> 2001
7	1800	225	4.5	45	0.27	1500	1.2	Kim <i>et al.</i> 2001
8	1500	75	6	70	NA	300	0.2	Lau <i>et al.</i> 2001

No.	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	pH	Remoción DQO (%)	DBO/DQO	Fe ²⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (g/L)	Referencia
9	1500	30	3.5	75	NA	645	1.65	Kang and Hwang 2000
10	10540	2300	3	60	0.5	830	10000	López <i>et al.</i> 2003
11	8596	NA	2.5	61	NA	2792	2550	Hui Zhang <i>et al.</i> 2005
12	8100	475	3.5	70	NA	558	34000	Rivas <i>et al.</i> 2005
13	20700	12200	4	85	NA	1000	2000	Baris <i>et al.</i> 2005
14	6500	7100	3	60	NA	650	6500	Trujillo <i>et al.</i> 2006

Sin embargo, hay estudios en los que se han obtenido mejores resultados, producto de la continua experimentación y estudio de las variables. Algunos de éstos evalúan la eficiencia del proceso Fenton en aguas residuales, aguas contaminadas por colorantes y lixiviados de residuo sólidos.

Perkowski *et al.* (2006), han utilizado ampliamente la reacción de Fenton para tratar una gran variedad de contaminantes tal como fenoles, formaldehído, BTEX, plaguicidas, productos químicos de la industria de las gomas en el agua, etc. El reactivo de Fenton se clasifica como un tratamiento avanzado primario. La reacción de Fenton comenzó a ser utilizada a finales de 1960 para el tratamiento de compuestos orgánicos no biodegradables o recalcitrantes.

Méndez *et al.* (2002), Durán-Moreno *et al.* (2003), Bódalo *et al.* (2007), May A. (2010), Zamora *et al.* (2016), han demostrado la eficiencia de este proceso en el tratamiento de muchos desechos líquidos peligrosos como los lixiviados con eficiencias de remoción de DQO superiores al 80%.

3.3.3. Los procesos Heterogéneos

Generalmente procesos de oxidación avanzada usan catalizadores Heterogéneos para llevar a cabo la degradación de los compuestos. En comparación con los procesos homogéneos, tales catalizadores heterogéneos tienen la ventaja de separar el hierro con mayor facilidad.

Para aplicaciones industriales, estos catalizadores deben tener ciertas características (Figura 3.5), tales como: (1) alta actividad; (2) estabilidad a largo plazo a altas temperaturas; (3) estabilidad mecánica y resistencia; (4) no selectividad; (5) estabilidad física y química en una amplia gama de condiciones (Pirkanniemi y Sillanpää, 2002).

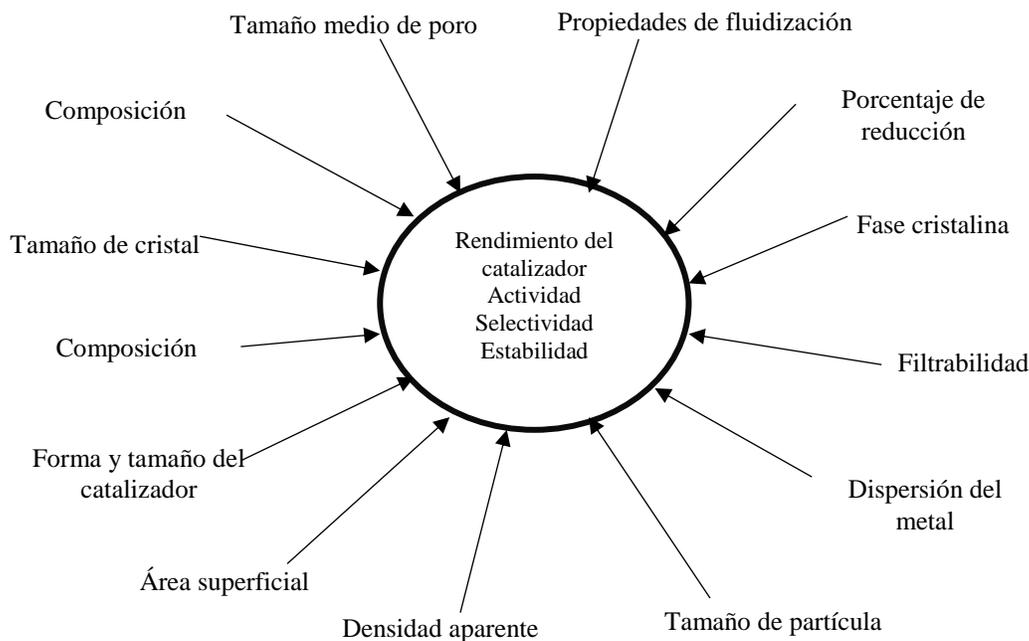


Figura 3.5.- Propiedades de los catalizadores Heterogéneos que pueden ser importantes en el rendimiento en condiciones industriales (Lem *et al.* 2006).

Los catalizadores se pueden clasificar de la siguiente manera (Poyatos *et al.*, 2010) :

(1) Catalizadores metálicos. Los catalizadores metálicos son compatibles con una superficie de óxido metálico (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y CeO_2) o sobre carbón activado . Además, los pretratamientos a los catalizadores, tales como calcinación, sulfuración,

reducción son un factor importante, ya que afectan a la actividad catalítica final y/o la estabilidad del catalizador.

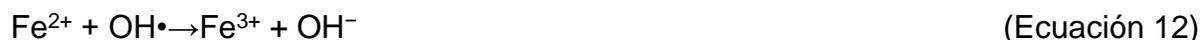
(2) Catalizadores de óxido-metal. La mayoría de los catalizadores de óxido de metal de uso común (Ti, V, Cr, Mn, Zn, y Al) son muy estables. En contraste Fe, Co, Ni y Pb pertenecen a un grupo de estabilidad intermedia.

(3) Catalizadores organometálicos. En comparación con otros catalizadores, los organometálicos tienen la ventaja de ser menos tóxicos si lixivian al efluente durante el proceso de tratamiento catalítico y muestran una mayor actividad en algunos casos. Los soportes catalíticos tienen tres funciones principales: (1) aumentar el área de superficie del catalizador; (2) mejorar la hidrofobicidad, así como la estabilidad térmica, hidrolítica y químicas del material catalítico; (3) controlar la vida útil del catalizador. Comúnmente son usados como soportes de óxido-metal, la sílice, zeolitas, fibras, materiales de cerámica, arcillas pilareadas, barro rojo, polímeros y carbón activado (Poyatos *et al.*, 2010).

3.7.3. Reacciones Fenton Heterogéneo

Las especies radicales ($\text{HO}_2\cdot$, $\text{OH}\cdot$) se forman cuando H_2O_2 se hace reaccionar en presencia de Fe (II)/Fe (III) en condiciones apropiadas. Una descripción clara de la formación de especies radicales por medio de un conjunto apropiado de reacciones químicas es una tarea compleja. Las principales reacciones químicas se pueden resumir de la siguiente manera (Flores *et al.*, 2008; Stasinakis, 2008; Munter, 2001):





En muchos sistemas Fenton, el constituyente limitante de la velocidad en la producción de radicales hidroxilo es la producción de iones ferrosos (Ecuación 9). La formación de iones ferrosos en el sistema hierro/ H_2O_2 / CA puede explicarse por el hecho de que el carbón activado (CA) funciona como un donador de electrones con el fin de reducir los iones férricos a iones ferrosos (Ecuación 8) (Bach y Semiat, 2011).

A los tratamientos Fenton Heterogéneo, también se les denomina procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno, CWPO (Catalytic Wet Peroxide Oxidation) o WHPCO (Wet Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation). El proceso Fenton Heterogéneo se caracteriza por producir radicales hidroxilo a partir de la descomposición catalítica de un agente oxidante (peróxido de hidrógeno) y emplea un inmovilizador de hierro (catalizador) en una gran variedad de soportes sólidos. Un buen catalizador Heterogéneo debe de cumplir con dos requisitos: una alta actividad catalítica y una baja disolución de Fe (Daud y Hameed, 2011).

Se ha encontrado frecuentemente que una de las ventajas del proceso Fenton Heterogéneo es la casi nula lixiviación de los iones de hierro lo que le da una ventaja sobre el Fenton homogéneo, sin embargo, las concentraciones remanentes de hierro podrían ser consideradas inocuas dependiendo del país y las normas que se apliquen, ya que un proceso homogéneo tiene concentraciones de iones de hierro entre 50 a 80 mg/L, claramente muy por encima del límite legal que impone la unión Europea de 2 mg/L (Duarte *et al.* 2011; Panda *et al.* 2011).

Además de las ventajas que ofrece el proceso Fenton Heterogéneo se ha estudiado que el catalizador puede ser fácilmente recuperado después de la reacción y permanecer activo durante operaciones sucesivas (Hassan y Hameed 2011).

Soon y Hameed 2011 determinaron que los sitios activos en el proceso Fenton sirven para alojar a las partículas que sirven como catalizadores con la finalidad de romper moléculas de peróxido de hidrógeno en numerosos radicales hidroxilo. En el Fenton homogéneo, los cambios químicos que tienen lugar dependen exclusivamente de la naturaleza de las interacciones de la reacción de sustancias entre los reactivos Fenton y los compuestos que se degradan. Sin embargo, en el Fenton Heterogéneo, las reacciones físicas son importantes y hay que considerarlas, además de los cambios químicos que se producen en la superficie del catalizador, específicamente en los sitios activos donde se produce la transferencia de masas limitada a la adsorción de moléculas que reaccionan. Al final de la reacción, el producto de moléculas sufre una desorción y deja los sitios activos disponibles para un nuevo conjunto de moléculas que se adhieren a la superficie y reaccionan.

Un punto importante es la eficiencia catalítica que se asocia a la selectividad para la descomposición del peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo e hidroperoxilo, capaces de romper los contaminantes orgánicos en lugar de ser consumida en reacciones improductivas. Los catalizadores eficientes proporcionan la máxima eliminación de TOC por unidad de peróxido de hidrógeno (Domínguez *et al.* 2014).

En la bibliografía científica existe una amplia información sobre el uso de nanocatalizadores impregnados en hierro para la oxidación/adsorción de compuestos presentes en los lixiviados.

3.7.4. Soportes

El desarrollo de soportes para catalizadores requiere materiales con micro y mesoporosidad bien desarrollada, estables bajo las condiciones de trabajo, mecánicamente resistentes y con una elevada área superficial, donde la fase activa se encuentre altamente dispersa (Aguilar *et al.* 2010; Garrido-Ramírez *et al.* 2010).

La dispersión en un soporte puede ser de 4 tipos como se observa en la figura 3.6.

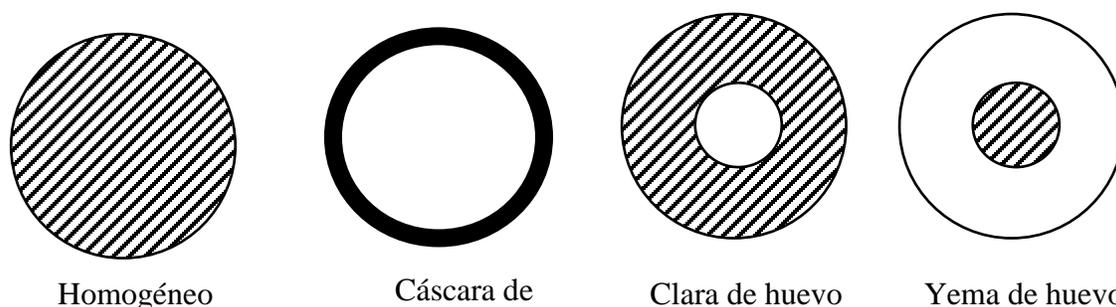


Figura 3.6: Cuatro categorías principales de distribución macroscópica de un metal en un soporte (Deutschmann *et al.* 2009).

3.7.5. Arcillas pilareadas

Las arcillas son silicatos naturales de la familia de los filosilicatos. Estos materiales están formados por unidades estructurales tetraédricas SiO_4 que polimerizan formando dos láminas bidimensionales, en las que tres de los cuatro átomos de oxígeno presentes en los vértices de los tetraedros están compartidos.

Dentro de las arcillas las esmectitas se utilizan generalmente para la síntesis de arcillas pilareadas. Este tipo de arcillas, a su vez, pueden dividirse en dos subgrupos, saponitas y montmorillonitas, siendo este segundo el más empleado.

Para mejorar las propiedades texturales de las arcillas, aumento del volumen de poro y área superficial se someten al siguiente procedimiento de síntesis de tres pasos: a) polimerización de un catión multivalente (tal como Al^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} , entre otros), que conduce a los policationes; b) intercalación de estos policationes en el espacio entre capas de las arcillas de esmectita, que implican la sustitución de cationes naturales de carga con compensación de intercambiables y c) la calcinación

a temperaturas moderadas Figura 3.7. El último paso es necesario porque los sólidos obtenidos después del segundo paso, generalmente llamado arcillas intercaladas, son metaestables, al igual que los propios policationes. La calcinación transforma los policationes en fases estables oxi-hidróxidos nombrados pilares, los sólidos obtenidos así son llamados arcillas pilareadas (Gil *et al.* 2011).

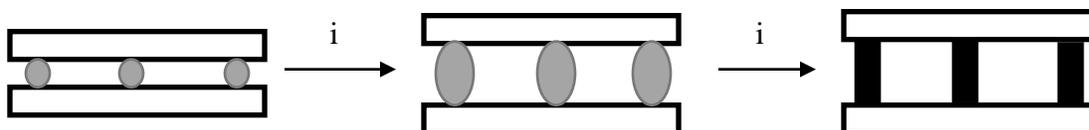


Figura 3.7: Proceso general de pilarización de arcillas. i.- Intercambio iónico, ii.- tratamiento térmico (Navalon *et al.* 2010).

Las arcillas pilareadas tienen micro y/o mesoporosidad permanente así como estabilidad térmica y química. Estas propiedades junto a la estructura de la superficie, la acidez superficial y la posibilidad de la incorporación de las especies catalíticamente activas hacen a las arcillas pilareadas adecuadas como tamices moleculares, absorbentes, materiales para la desorción o intercambio iónico controlado y catalizadores. La incorporación de las especies catalíticamente activas con valencia variable en las arcillas producen materiales para el uso potencial como catalizadores en las reacciones redox (Banković *et al.* 2012).

Aprovechando la disponibilidad, robustez, gran área superficial y alta actividad catalítica inherente a las arcillas se han hecho diversos estudios, entre los resultados más relevantes se encuentra la eliminación de colorantes. Banković *et al.* 2012 realizaron experimentos para la decoloración de soluciones de tartrazina utilizando arcillas pilareadas y mostraron mayor actividad de los catalizadores con mayor contenido de Fe^{3+} , confirmando el papel catalizador de hierro. El aumento de temperatura mejora la degradación de colorante. La eliminación del tinte a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ después de 4 h alcanzó aproximadamente 97%. Por su parte Iurascu *et al.* 2009 consiguieron remover el 100 % de fenol con apoyo del UV en un tiempo de 4 min.

3.7.6. Barro rojo

En general, el barro rojo es un material muy bueno en términos de distribución del tamaño de partícula y con un tamaño de ésta de alrededor de <10 nm, sin embargo, puede contener partículas de hasta 75 nm. El área de superficie específica (BET) del barro rojo es de alrededor de $10\text{-}25$ m²/g. Debido a estas características se han estudiado múltiples aplicaciones (Figura 3.8).

Recientemente, el barro rojo (residuo del procesamiento de la bauxita) ha sido estudiado por muchos investigadores demostrando que se desempeña de manera excelente debido a su gran área superficial alto contenido de calcio, aluminio y hierro. Sin embargo, las características tales como: fácil bloqueo y difícil recuperación evitan la aplicación de barro rojo en polvo en técnicas prácticas de columna (Zhao *et al.* 2012).

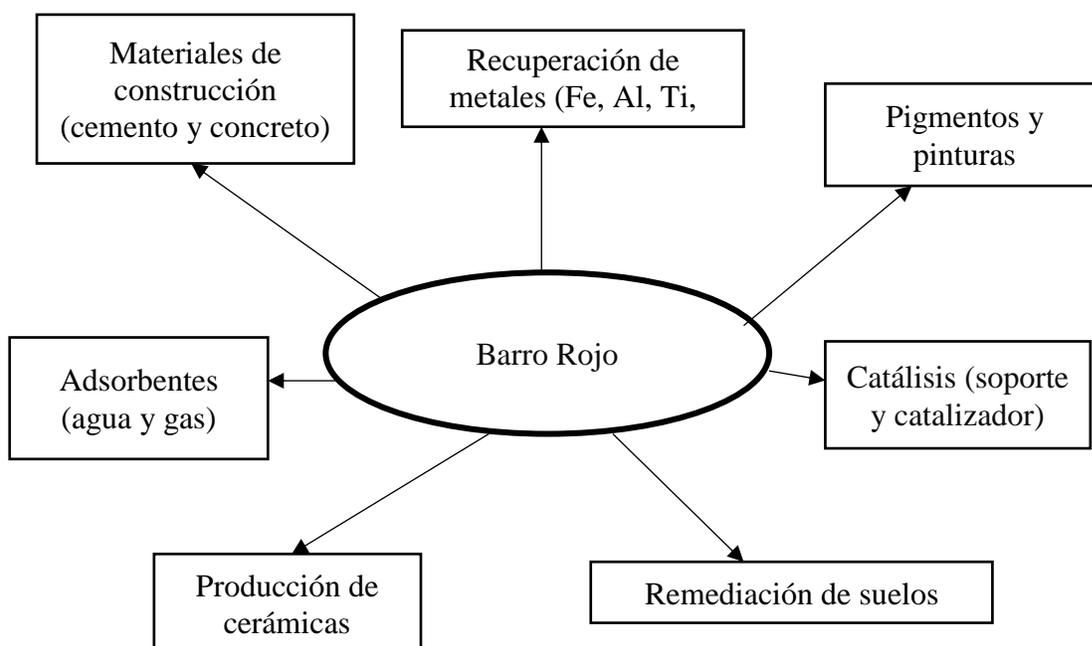


Figura 3.8: Potenciales aplicaciones del barro rojo (Wang *et al.* 2008)

El barro rojo consta de una mezcla de compuestos originalmente presentes en el mineral de extracción y los introducidos durante el proceso. Los principales componentes del barro rojo incluyen Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O , CaO , MgO y un número de constituyentes menores como K, Cr, V, Ni, Cu, Mn, Zn, etc. Generalmente

el óxido férrico (Fe_2O_3) es el principal constituyente de barro rojo y da su característico color rojo ladrillo. La cantidad de barro rojo generado y su composición varía con el tipo y la calidad del mineral utilizado y el proceso (Sushil y Batra 2008).

Como el barro rojo contiene óxidos de hierro, que pueden ser empleados como precursores de hierro, en las últimas décadas, se han llevado a cabo algunas investigaciones para utilizarlo como catalizador. Sin embargo, la presencia de óxidos de sodio y de calcio puede causar problemas al catalizador a altas temperaturas (Paredes *et al.* 2004).

3.7.7. Carbón activado

El carbón activado (CA) ha sido siempre conocido como uno de los adsorbentes más versátiles para ser utilizado para la eliminación de compuestos orgánicos a partir de soluciones. Se pueden emplear ya sea como catalizadores o como soportes de catalizadores, ya que cumplen la mayoría de las propiedades deseables (inertes, estabilidad, porosidad adecuada, química superficial y propiedades mecánicas, así como una amplia variedad de formas físicas) que se requieren para un adecuado soporte. Por otra parte, el uso de carbones activados como soporte de catalizador presenta ventajas únicas, como, por ejemplo, la posibilidad de adaptar tanto la estructura porosa y las características químicas de la superficie para adaptarse a los requisitos de un catalizador específico (Lázaro *et al.* 2007; Rey *et al.* 2009).

Se sabe que los carbones tienen superficies heterogéneas . La heterogeneidad de las superficies del CA se deriva a partir de dos fuentes conocidas como las geométricas y químicas. Heterogeneidad geométrica es el resultado de las diferencias en tamaño y forma de los poros. Heterogeneidad química se asocia con diferentes grupos funcionales, principalmente los grupos de oxígeno. Ambos, heterogeneidades químicas y geométricas contribuyen a las propiedades únicas de adsorción del carbón activado (Laszlo *et al.* 2003). El oxígeno, hidrógeno, azufre y nitrógeno están presentes generalmente en el CA en la forma de grupos y/o átomos funcionales unidos químicamente a la estructura. Los grupos superficiales de oxígeno son los más

importantes ya que influyen en las propiedades de la superficie del carbón activado y determinan la carga de la superficie, hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas de tipo grafito (Bach y Semiath 2011; Vega *et al.* 2013). En la estructura del carbón, los principales grupos funcionales que, en general, se consideran responsables para la captación de contaminantes son el carboxilo, carbonilo, fenoles, lactonas, quinonas, entre otros. Las propiedades de adsorción únicas del CA se pueden atribuirse a estos grupos funcionales. Los grupos funcionales en la superficie de carbono son principalmente derivados del proceso de activación, precursores, tratamiento térmico y post-tratamiento químico (Oliveira *et al.* 2004). La naturaleza y la concentración de grupos funcionales de la superficie pueden ser modificados mediante tratamientos térmicos o químicos adecuados para mejorar el rendimiento (Bhatnagar *et al.* 2012; Takaoka *et al.* 2007).

Yin *et al.* 2007 especifican que las tres razones principales para la impregnación del CA son para optimizar sus propiedades existentes a través de la mejora de su capacidad de oxidación catalítica, promoviendo la sinergia entre el CA y el agente de impregnación para aumentar la capacidad de adsorción, así como para impulsar la capacidad del CA como soporte poroso inerte. La última razón es distribuir el material impregnado en la gran superficie interna, haciéndolas accesibles a los reactivos entrantes (Tabla 3.6).

Recientemente Bach y Semiath 2011; Anfrus *et al.* 2013 han reportado que el CA ha mostrado una actividad catalítica con respecto a la degradación del peróxido de hidrógeno (H₂O₂). La concentración de peróxido de hidrógeno, la temperatura de la solución, la porosidad de carbono, propiedades químicas de la superficie, área de superficial y el pH del medio son parte de numerosos factores que influyen en la descomposición del peróxido de hidrógeno. El pH del medio es el factor más importante que influye en la descomposición del peróxido de hidrógeno. La naturaleza de la superficie del carbón activado, si es ácida o básica, afecta la velocidad de la degradación de peróxido de hidrógeno.

Tabla 3.6: Ventajas y desventajas técnicas de las técnicas de modificación existentes en carbones activados (Yin *et al.* 2007).

Modificación	Tratamiento	Ventajas	Desventajas
Características químicas	Ácidos	Aumenta los grupos funcionales ácidos en la superficie de CA. Mejora la afinidad con especies metálicas	Puede disminuir el área de superficie BET y volumen de poro.
	Básicos	Mejora la adsorción de compuestos orgánicos	Puede, en algunos casos, disminuir la absorción de iones metálicos
Características físicas	Impregnación de material externo	Mejora en la capacidad de oxidación catalítica	Puede disminuir el área superficial BET y volumen de poros
	Térmico	Aumenta el volumen del área de superficie BET y poro	Disminuye los grupos funcionales de oxígeno en la superficie.
Características biológicas	Bioadsorción	Prolonga la vida del lecho de AC por la rápida oxidación de la materia orgánica por las bacterias antes de que el material pueda ocupar sitios de adsorción	Una biofilm gruesa puede impedir la difusión de las especies de adsorbato.

Se ha experimentado con la modificación de los carbones activados para mejorar su rendimiento algunos tratamientos se resumen en la Tabla 3.7.

Por lo tanto, es muy importante entender el papel de la superficie del carbón activado en la preparación de catalizadores optimizados en términos de actividad y la estabilidad. Es bien sabido que algunos elementos metálicos de transición como el hierro promueven la descomposición del peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo, que son capaces de oxidar de manera eficiente la materia orgánica.

Tabla 3.7: Pre-tratamientos más usados en el carbón activado

Modificación	Influencia	Autor
Tratamiento con HNO ₃	Incorporación de grupos funcionales de oxígeno ácidos en el carbón activado	Bhatnagar <i>et al.</i> 2012; Jia y Thomas 2000;
Tipos de impregnación (húmeda incipiente y húmeda incipiente sucesiva)	Aumentar la estabilidad del catalizador, como consecuencia de la formación de nuevos grupos oxigenados superficiales durante la primera etapa y posterior calcinación en atmósfera de aire	Rey 2010
Tratamiento con HCl	Proceso de desmineralización para provocar cambios en el área de superficie y poros de textura de la muestra, ya que la materia mineral puede bloquear una parte de la porosidad de carbono.	Moreno-Castilla <i>et al.</i> 1998
pH en la impregnación	Grado de impregnación sobre la superficie del CA aumenta con la disminución de la carga positiva neta (APN) de GAC. Será máxima cuando la carga neta de la superficie GAC se vuelve negativa. La carga neta se vuelve negativa máxima a un pH 12	Mondal <i>et al.</i> 2007
Tratamiento térmico	El tratamiento térmico de carbón activado puede eliminar las impurezas y mejorar la resistencia de soporte de carbono, sin embargo, puede reducir el área superficial y disminución de la porosidad del carbón	Zheng <i>et al.</i> 2002

Un reto en el campo de la producción de carbón activado es producir materiales específicos con propiedades dadas, incluyendo la distribución de tamaño de poro y área de superficie a partir de precursores de bajo costo y a baja temperatura. En los últimos años, las investigaciones se han centrado en los materiales de bajo costo alternativos para la producción de carbones activos a partir de residuos agrícolas, como huesos de frutas, cáscara de la palma de aceite y bagazo (Chan *et al.* 2008).

Se ha planteado como desventaja la rápida colmatación del carbón activado como soporte en una catálisis heterogénea, debido a la utilización total de su estructura porosa que brinda alojamiento al catalizador y en la superficie restante hará la función de adsorbente. El carbón activado al adsorber compuestos tóxicos para descontaminar los efluentes, se convierte en un residuo peligroso que debe tratarse o eliminarse correctamente. La incineración que es la práctica más común para eliminar el material de desecho sólido, tiene la desventaja de no reciclar en su totalidad el carbón activado.

Para subsanar esta desventaja autores como Cássia-Toledo *et al.* 2003; Horng y Tseng 2008; Huling *et al.* 2012; Chiu *et al.* 2012, se han dado a la tarea de investigar la regeneración del carbón activado por medio de Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), sus conclusiones fueron que el Fenton resultó muy eficaz para destruir compuestos orgánicos adsorbidos sobre el carbón activado, incluso los compuestos organoclorados más refractarios. El carbón activado puede ser regenerado y reciclado sin pérdida de su capacidad de adsorción o de la superficie de manera eficiente.

3.7.4. Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos representan una gama muy amplia de los materiales utilizados ampliamente en muchas aplicaciones ambientales dado que combinan elementos metálicos y no metálicos. La investigación intensiva se ha llevado a cabo en diferentes partes del mundo para desarrollar soportes cerámicos, portadores de cerámica, y otras estructuras que tienen una amplia gama de propiedades y especificaciones incluyendo la densidad celular, la porosidad, y configuraciones de la pared. Sus extraordinarias propiedades térmicas (resistentes a los choques térmicos, refractariedad, estabilidad), la fuerza, la estabilidad química, la ligereza en el peso, la flexibilidad en la composición química y el bajo costo han hecho de los materiales cerámicos uno de los mejores soportes de catalizadores para muchas reacciones importantes en las aplicaciones medioambientales y energéticas (Labhsetwar *et al.* 2012). En la Tabla 3.8 se presenta una clasificación de los materiales cerámicos.

Tabla 3.8: Diferentes esquemas de clasificación para los materiales cerámicos (Lem *et al.* 2006).

Composición	Estructura cristalina	Método de síntesis
Óxidos	Arcilla	Estado sólido
No-óxidos	Perovskita	Sol-gel
Silicato	Espinela	Reacciones por interacciones de enlace
Ferrito	Amorfo	Deposición de vapor químico
Carburo, nitruro y boruro	Grafítico	-----

3.7.5. Material Silícico como soporte

Como uno de los soportes más comunes es la sílice que ha sido ampliamente utilizada para la preparación de soportes cataíticos. Sin embargo, los métodos en fase líquida tradicionales son menos eficaces (An *et al.* 2012). Los soportes de sílice se han investigado activamente debido a su gran superficie específica y una excelente estabilidad (Gan y Li 2013).

Los materiales silícicos mesoporosos cuentan con una gran área superficial, tamaño de poro uniforme y alta estabilidad térmica. Son de interés en la investigación de la catálisis heterogénea, la adsorción, la separación, de intercambio iónico, y receptores para varias clases de moléculas. Una desventaja importante de estos materiales reside en su naturaleza inherente inerte frente a diversas transformaciones orgánicas y por tanto, modificaciones de la superficie son necesarios para hacer más conveniente su uso en el campo de la catálisis. Sin embargo, estos materiales modificados tienen serios inconvenientes debido a su bajo contenido de metales y una menor actividad debido a que muchos de los sitios activos están bien enterrados en el interior de los canales de poros (Shylesh y Singh 2006).

3.7.6. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos cuya estructura define canales denominados microporos que están abiertos a la superficie externa de la partícula que permite la transferencia de masa desde el exterior hasta el interior del cristal dependiendo de la dimensiones de los microporos (Navalon *et al.* 2010).

La eficiencia de las zeolitas se atribuye a su estructura y gran área superficial con la capacidad de formar compuestos complejos. Las zeolitas pueden ser intercambiadores iónicos usando iones de metales de transición como el Fe, Cu, Mn y otros como Ca, Ba. Las zeolitas están negativamente cargadas debido a la sustitución de Si(IV) por Al(III) por lo tanto la relación Si/Al determina la capacidad de intercambiar iones de las zeolitas. Estos iones metálicos neutralizan la carga negativa en las zeolitas, el tamaño y el número determinan las propiedades de las zeolitas. Estos iones metálicos se fijan en su estructura rígida lo que impide la lixiviación y precipitación en diversas reacciones (Kondru *et al.* 2009).

La naturaleza de las especies activas en reacciones Fenton como con Fe/zeolitas es en gran parte desconocida. Mientras que la formación de $\text{OH} \cdot$ ha sido asumido por varios autores, su existencia no se ha demostrado experimentalmente. También discute un mecanismo para la conversión de H_2O_2 a H_2O y O_2 catalizada por óxidos de hierro basados en el ciclo de Fe (IV)/Fe (II). Basado en el hecho de que la reactividad frente a compuestos orgánicos de fase de solución Fe (IV) es menor que la de $\text{OH} \cdot$, la ocurrencia de esta vía se considera como una posible razón para la disminución de la eficiencia del H_2O_2 para la degradación del contaminante en la presencia de catalizadores de óxido de hierro en comparación con el sistema de Fenton homogéneo (González-Olmos *et al.* 2011).

Se conocen muchos tipos de zeolitas, pero sólo un número bastante pequeño de zeolitas se utilizan en la catálisis. Los tipos más comúnmente utilizados son zeolita X, zeolita Y, ZSM-5 y la zeolita Beta. Aparte de éstos, un par de otras zeolitas, por ejemplo, mordenita o zeolita L, también se utilizan para las reacciones específicas,

pero se producen en una escala más pequeña. La mayoría de estas zeolitas tienen una notable estabilidad térmica y se puede calentar a una temperatura de 600°C sin daños estructurales; algunos de ellos resisten temperaturas incluso de 800 a 1000 °C (Richards 2006).

Prihod'ko *et al.* 2011 utilizando las zeolitas como soporte lograron la degradación total del colorante (rodamina) y un 80 % de COT, a temperatura ambiente, pH 5 y un tiempo de reacción de 150 m. Algunos autores como Taran *et al.* 2013 han estudiado las propiedades catalíticas de las zeolitas y la adición de Fe en su morfología, los estudios se centraron en la influencia del método para la introducción del ion metálico en la matriz de zeolita (intercambio de iones) tomando en cuenta el estado del metal de transición y las propiedades catalíticas de zeolitas.

3.7.7. Preparación del soporte

Todos los parámetros experimentales son críticos para la determinación de las características del sólido obtenido después de la primera etapa:

- * Morfología global del soporte utilizado.
- * Cantidades usadas (soluciones).
- * Concentraciones.
- * Condiciones de agitación (forma y volumen del recipiente son importantes).
- * La temperatura y los cambios de temperatura.
- * Secuencia y duración de todas las operaciones.

Dependiendo de las características se determinará que método es el apropiado, en la Tabla 3.9 se encuentran los principales métodos de preparación.

Tabla 3.9: Principales métodos de preparación del soporte (Haber *et al.* 1995) .

Método	Descripción
Impregnación	Consiste en poner en contacto un sólido con un líquido que contiene componentes para ser depositados en la superficie
La impregnación por inmersión, o con un exceso de solución	El exceso de líquido se elimina por evaporación o por lixiviación. La deposición del elemento activo nunca es cuantitativa.

Método	Descripción
Impregnación de volumen seco o poro	Las cantidades requeridas de componentes se introducen en el volumen correspondiente al volumen de poros del soporte. El método es el más adecuado para la deposición de especies que interactúan muy débilmente con la superficie
Impregnación húmeda incipiente	Un procedimiento similar para secar la impregnación, pero el volumen de la solución es determinado empíricamente cuando el catalizador comienza a estar húmedo
La deposición por reacción selectiva con la superficie del soporte	El soporte se deja en contacto con un exceso de solución por un tiempo definido, y luego se elimina el exceso de líquido.
Impregnación por percolación	El precursor se sorbido o por intercambio iónico mediante la percolación de la solución de impregnación a través de un lecho del soporte.
Co-impregnación	Dos o varios componentes activos se introducen en un solo paso. Una Co-impregnación con distribución uniforme y sin segregación de especies es extremadamente difícil de conseguir.
Impregnación Sucesiva	Dos o varios componentes activos se introducen secuencialmente. El secado (a menudo calcinación) se realiza entre cada impregnación.
Intercambio iónico	Intercambio iónico entre la superficie cargada y el electrolito; Las principales propiedades del sólido son la textura, la naturaleza de los grupos funcionales (por ejemplo, el número y la fuerza de los centros ácidos y básicos, el punto isoeléctrico), la presencia de iones intercambiables, y la reactividad.
Deposición en fase gas	La deposición se produce por adsorción o reacción en una fase gaseosa. Este método puede garantizar una excelente dispersión
Reacciones sólido-sólido	En ciertos casos es posible utilizar una sal sólida del elemento activo, por ejemplo, un nitrato, para impregnar el soporte
Precipitación y co-precipitación	La dispersión del precipitado cambia con el grado de sobresaturación y su evolución durante la precipitación. Bajo una sobresaturación se consigue una deficiente dispersión.
Precipitación-deposición	Precipitación-deposición es una técnica especial en el que se deposita un elemento activo sobre un soporte mediante la adición lenta, o la formación in situ, de un agente precipitante.
La formación de gel y los procesos relacionados	El principio básico que subyace en estos procesos es mantener juntos, sin segregación, todos los componentes activos presentes en una solución homogénea.

3.7.8. Desactivación catalítica

Uno de los principales problemas relacionados con la operación de la catálisis heterogénea es la pérdida de catalizador de la actividad con el tiempo, es decir, "desactivación". Este proceso es a la vez de naturaleza química y física y se produce simultáneamente con la reacción principal. La desactivación es inevitable, pero puede

ser más lenta y algunas de sus consecuencias pueden evitarse (Forzatti y Lietti 1999; Albers *et al.* 2001). La Tabla 3.10 presenta los diferentes tipos de desactivación catalítica.

Tabla 3.10.- Descripción de los diferentes tipos de desactivación catalítica

Tipo de desactivación	Descripción
Envenenamiento	El envenenamiento es la pérdida de actividad debido a la fuerte quimisorción en los sitios activos de las impurezas presentes en la corriente de alimentación.
Coquización	Para las reacciones catalíticas que implican hidrocarburos (o incluso óxidos de carbono) se producen reacciones secundarias en la superficie del catalizador conduce a la formación de residuos carbonosos (por lo general se hace referencia como coque o carbón) que tienden a cubrir físicamente la superficie activa.
Sinterización	La sinterización normalmente se refiere a la pérdida de superficie activa a través de modificación estructural del catalizador. Este es generalmente un proceso activado térmicamente y es de naturaleza física
Transformación de estado sólido	Es un proceso de desactivación que puede ser visto como una forma extrema de sinterización se produce a altas temperaturas y que conduce a la transformación de una fase cristalina en una diferente.
Otros mecanismos de desactivación	Incluyen obstrucción de los poros, causadas, por ejemplo, mediante el depósito físico de las sustancias en la superficie exterior del catalizador dificultando así los sitios activos de los reactivos

3.7.9. El carbón activado como soporte

El carbón activado (CA) se ha utilizado desde hace tiempo como uno de los adsorbentes más versátiles para ser utilizados en la eliminación de compuestos orgánicos. El principal aspecto influyente en el proceso de adsorción es la química de la superficie. La heterogeneidad de la superficie incluye la diferencia entre la forma y tamaño de los poros, estructura química, que comprenden el contenido de numerosos heteroátomos (oxígeno molecular, sulfato, azufre y nitrógeno) (Zamora-Villafranco *et al.* 2016)(Barkauskas y Dervinyte 2004).

En investigaciones recientes el carbón activado ha sido probado exitosamente como soporte catalítico en la oxidación de compuestos aromáticos y se ha obtenido

información importante para comprender la relación entre sus propiedades físicas y químicas (Rey *et al.* 2009).

El carbón activado posee excelentes propiedades, la mas importante es su área superficial, la cual contiene diferentes estructuras porosas y una composición superficial variable. La estructura del carbón activado juega un rol importante debido a que la capacidad de adsorción está determinada por dos factores: la estructura porosa y su naturaleza química superficial.

Un factor determinante para el proceso son los grupos funcionales , como mencionan Barkauskas y Dervinyte (2004) se encuentran concentrados en los bordes de las capas. Por lo que se sugieren que la distribución de los grupos funcionales en la superficie depende directamente del tamaño de poro.

De los grupos funcionales, los grupos oxigenados son los mas abundantes y se forman en la superficie del carbón activo debido a la reacción química entre los centros activos del carbón con el oxígeno del material precursor o de cualquier otro agente oxidante presente en el medio de reacción. Dependiendo el grado de oxidación, la cantidad y naturaleza de estos grupos, las propiedades de la superficie varían. En la Figura 3.10 se puede observar los distintos grupos superficiales oxigenados que puede presentar un carbon activo.

La elección del carbón activado o cualquier soporte catalítico no resulta ser muy obvia. El desempeño del carbón en las reacciones de oxidación depende de las condiciones operacionales empleadas (temperatura, pH, concentración de catalizador etc.), su estructura física (porosidad y área superficial) y la química superficial. Estos parámetros determinarán la dispersión de las partículas metálicas el cual definirá el desempeño final del catalizador (Duarte *et al.* 2011).

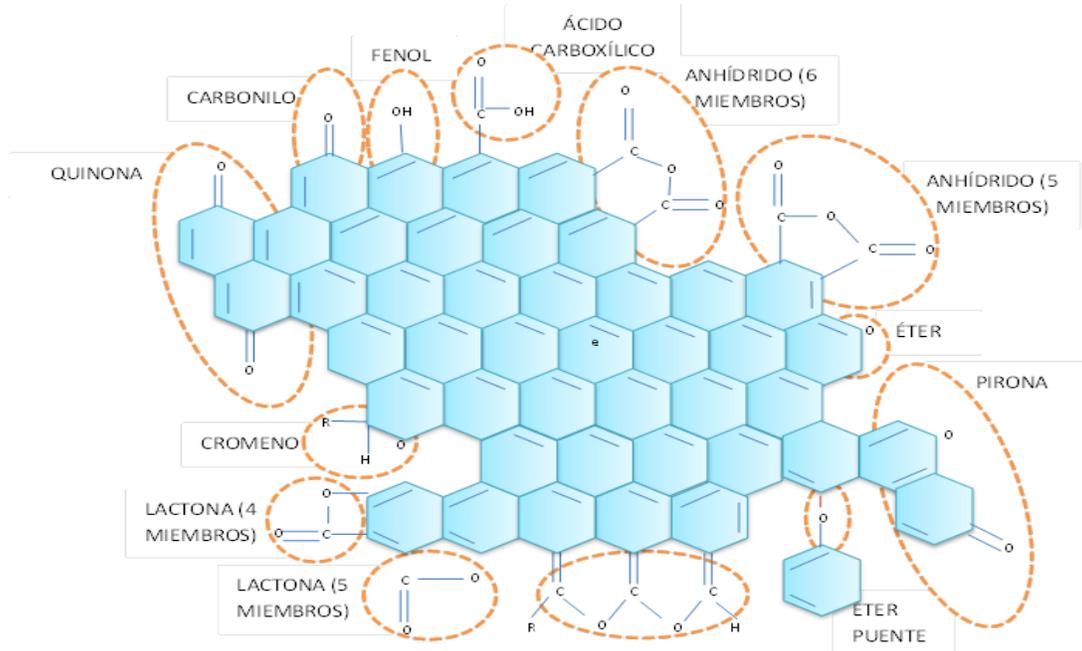


Figura 3.10: Grupos oxigenados en la superficie de un carbón activado

3.7.10. Impregnación del carbón activado

El grado de impregnación de un carbón dependerá del decrecimiento de la carga ta positiva (CNP) del carbón (Mondal *et al.* 2007). Un material muy recurrente como soporte es la zeolita (Sashkina *et al.* 2013) que ha sido ampliamente probada debido a los iones metálicos que contiene su estructura y con diferentes sustratos como fenoles y colorantes textiles principalmente. En lo que respecta a la eliminación de colorantes textiles se han obtenido obtenidos remociones aceptables con el Fenton Heterogéneo tal como lo reportan Karthikeyan *et al.* (2011), que evaluaron el tiempo, pH y la cinética. Concluyen que a una dosis igual de H_2O_2 y $FeSO_4$ el Fenton Heterogéneo es mas eficiente que el Fenton homogéneo aproximadamente en un 30%.

3.7.11. Fenton Heterogéneo

El proceso Fenton Heterogéneo se estudió con el fin de eliminar el problema con la precipitación de Fe, empleando la inmovilización en una superficie de soporte y así

evitarse la recuperación del catalizador (Ramírez *et al.*, 2007). Los catalizadores Heterogéneos comúnmente son preparados incorporando iones de Fe u óxidos de Fe dentro de los poros del soporte. Las aplicaciones son diversas, entre las más estudiadas se encuentra la eliminación de fenol en aguas residuales y la eliminación de colorantes en aguas textiles (Ramírez *et al.* 2007).

3.7.12. Estado del Arte (Fenton Heterogéneo)

A los tratamientos Fenton Heterogéneo, también se les denomina procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno, CWPO (Catalytic Wet Peroxide Oxidation) o WHPCO (Wet Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation)

Daud y Hameed (2011) explican que el proceso Fenton Heterogéneo se caracteriza por producir radicales hidroxilo a partir de la descomposición catalítica de un agente oxidante (peróxido de hidrógeno) y emplea un inmovilizador de hierro (catalizador) en una gran variedad de soportes sólidos. También argumentan que un buen catalizador Heterogéneo debe de cumplir con dos requisitos: una alta actividad catalítica y una baja disolución de Fe. También documentan el uso de rayos UV que con el Fenton Heterogéneo logran eficiencias del 90% en la eliminación de colorantes.

Duarte *et al.* (2011) han encontrado frecuentemente que una de las ventajas del proceso Fenton Heterogéneo es la casi nula lixiviación de los iones de hierro lo que le da una ventaja sobre el Fenton homogéneo, sin embargo, las concentraciones remanentes de hierro podrían ser consideradas inocuas dependiendo del país y las normas que se apliquen, ya que un proceso homogéneo tiene concentraciones de iones de hierro entre (50 a 80 mg/L), claramente muy por encima del límite legal que impone la unión Europea (2 mg/L). Límites que no contemplan las Normas Oficiales Mexicanas.

Hassan y Hameed (2011), afirman que el proceso Fenton Heterogéneo posee la habilidad de generar radicales hidroxilo con la ayuda del peróxido de hidrógeno previniendo la precipitación de hidróxido de hierro. Por otro lado, ofrece una baja

lixiviación de los iones de hierro, y el catalizador puede ser fácilmente recuperado después de la reacción y permanecer activa durante operaciones sucesivas .

Soon y Hameed (2011), determinaron que los sitios activos del soporte en el proceso Fenton sirven para alojar a las partículas que funcionan como catalizadores con la finalidad de romper a las moléculas del peróxido de hidrógeno en numerosos radicales hidroxilo. En el Fenton homogéneo, los cambios químicos que tienen lugar dependen exclusivamente de la naturaleza de las interacciones de la reacción de sustancias entre los reactivos Fenton y los compuestos que se degradan. Sin embargo, en el Fenton Heterogéneo, las reacciones físicas son importantes y hay que considerarlas, además de los cambios químicos que se producen en la superficie del catalizador, específicamente en los sitios activos, donde se produce la transferencia de masa limitada a la adsorción de moléculas que reaccionan. Al final de la reacción, el producto de las moléculas sufre una desorción y dejan los sitios activos disponibles para un nuevo conjunto de moléculas que se adsorben a la superficie y reaccionan.

En la bibliografía científica existe una amplia información sobre el uso de nanocatalizadores impregnados de hierro para la oxidación/adsorción de compuestos presentes en los lixiviados. A continuación se presentan algunas experiencias de este tipo de tecnología en función del compuesto a remover:

3.7.13. Degradación de colorantes

Aleksic *et al.* (2010), enfocan su estudio en las Zeolitas con la ayuda de tratamientos de oxidación avanzada para tratar aguas textiles con colorante R. azul 137, se obtuvieron remociones del 58% en 1 h a un pH de 5.0. Un dato sobresaliente es la cantidad de hierro lixiviado, que fue 17 veces menor que con un proceso Fenton homogéneo. Con el apoyo del UV se lograron resultados del 82% de remoción.

Daud y Hameed (2011), en los experimentos llevados a cabo emplearon caolín como soporte logrando eficiencias del 98.46% de remoción del colorante AR 1 a un pH 3.0

en 240 min. Concluyendo que después de 4 ciclos la actividad decae, probablemente por la pérdida de catalizador.

Do *et al.* (2011) y Nguyen *et al.* (2011), sugieren algunas modificaciones para hacer eficiente el proceso Fenton Heterogéneo, apoyando el uso de propiedades magnéticas para evitar el bloqueo de las nanopartículas de hierro al carbón, que tiene como consecuencia una disminución significativa del área superficial y el volumen de poros. Utilizando un 20% de HNO₃.

Duarte *et al.* (2011), estudiaron las características de los materiales carbonosos para la eliminación del colorante Naranja (II). Para dar sus conclusiones estudiaron el comportamiento de 3 tipos de carbones diferentes, logrando remociones del 90% de color en 4 h y 61% de COT en 24 h sin embargo la alta dispersión del catalizador también favorece a la lixiviación de los iones.

Dükkancia *et al.* (2010), trabajaron con zeolitas para la degradación del colorante Rodamina 6G, usando un pre-tratamiento hidrotermal, las pruebas se llevaron a cabo con un pH de 3.4, logrando resultados del 100% en la remoción de color después de una reacción de 45 min. Al llevar a cabo las pruebas y adicionar H₂O₂ el pH se incrementó, atribuible a la oxidación de Fe²⁺ y posteriormente decreció, este fenómeno puede ser explicado por la fragmentación de las moléculas de colorante en ácidos orgánicos.

Fontecha *et al.* (2011), estudiaron la adsorción del plaguicida Amitrol, sin embargo no obtuvieron más que una remoción del 20-25%. Optaron por un proceso Fenton Heterogéneo, plantearon el uso de GAC/H₂O₂ para generar radicales hidroxilo, optando por un pre-tratamiento a base de calor en el carbón con la finalidad de remover de la superficie complejos oxigenados. Los mejores resultados se obtuvieron a una superficie básica del carbón entre pH 7.0 y 10.0 removiendo 30 – 35% del plaguicida. Propusieron que el oxígeno fijado durante la oxidación del plaguicida sea removido por tratamiento con calor para regenerar la superficie básica del carbón y poder ser

utilizado en otro ciclo de oxidación. La degradación del Amitrol por Fenton Heterogéneo fue ligeramente menor que el Fenton homogéneo pero sin tener que añadir al proceso la adsorción con carbón activado. Añadiendo este proceso se lograron remociones del 90%.

Hassan Y Hameed (2011), usan como soporte arcilla para la degradación del colorante RB4 y reportan que la reacción ocurre en la superficie de la arcilla, llevando a cabo la activación del H_2O_2 por la arcilla impregnada con hierro. Las pruebas se realizaron a pH entre 2.0 y 5.0, logrando el 99% de decoloración a pH 3.0, sin embargo se logró la decoloración de más del 80% con un pH entre 4.0 y 5.0 en un tiempo de 140 min.

Ji *et al.* (2011), proponen como fuerte candidato al $LiFe(WO_4)_2$ para la activación catalítica del H_2O_2 y obtener remociones importantes del colorante azul de metileno. Se evaluó en un rango de pH entre 2.0 y 7.0, siendo más eficiente a pH 3.0. Sin embargo el 97,7% de remoción de color se obtuvo aún después de 90 min de reacción, incluso cuando el pH inicial fue tan alto como 7.0.

Nguyen *et al.* (2011), proponen el uso de carbones activados con el apoyo de la magnetita en la decoloración del naranja de metilo. Proponen a la magnetita como el mejor catalizador para el Fenton Heterogéneo debido a que posee Fe^{2+} en su estructura, mejorando así la producción de radicales OH. El carbón impregnado con magnetita exhibe una alta área superficial. Se sugiere el uso de NH_3 como agente modificante del carbón el cual permite que en la superficie se formen grupos carboxílicos.

Panda *et al.* (2011), enfocan su estudio en el análisis de parámetros que pueden afectar la eficiencia del proceso en la remoción de naranja de metilo. El pH óptimo según sus experimentos fue entre 1.0 y 3.0, a un pH de 6.0 la eficiencia disminuyó en un 45%. Otro factor importante es la cantidad de H_2O_2 , que promueve la formación de los radicales OH. Sugieren que el catalizador de hierro es reutilizable debido a que la desactivación es insignificante.

Ramírez *et al.* (2007), en sus experimentos usaron como soporte carbón activado y aerogel, y como catalizador acetato ferroso para eliminar el colorante O(II) . Llegando a la conclusión que el aerogel provee una mejor estructura receptora que el carbón activado común. Se lograron remociones del 90% y el colorante fue transformado a productos intermedios no contaminantes. El pH del proceso fue de 3.0 y se concluye que la eliminación del colorante naranja (II) es debido a dos procesos: adsorción y catálisis. Sin embargo el proceso homogéneo aún existe debido a la lixiviación de hierro.

Soon y Hameed (2011), realizaron una revisión del proceso Fenton Heterogéneo concluyendo que este proceso tiene fortalezas, como el amplio rango de reacción de pH y alta actividad catalítica. También presentan una compilación de experimentos para la eliminación de colorantes muy completa en los cuales se presentan remociones sobresalientes.

Tian *et al.* (2011), se enfocan en el uso de molibdato de hierro para incrementar el rango del pH, logrando resultados prometedores con un pH entre 3.0 y 9.0 en la eliminación de AO(II). Las propiedades del molibdato de hierro le otorgan una alta actividad catalítica logrando activar el H_2O_2 para degradar el colorante, esto debido a la transferencia de oxígenos, se exhibió un bajo lixiviado de hierro, buena estabilidad estructural y no perdió su desempeño hasta después de cinco ciclos.

Yang *et al.* (2009), en la experimentación con diferentes catalizadores, se inclinan por el uso de la titanomagnetita impregnada con Cr, Co y Mn, destacando sus propiedades para funcionar a pH neutrales debido a la descomposición del H_2O_2 logrando remociones importantes del 98% después de 24 h.

Zhang *et al.* (2011), en su investigación de un sistema de membranas con Fenton Heterogéneo reportan una degradación del colorante naranja (II) del 97% en un tiempo de contacto de 90 min y a un pH inicial de 5.0.

En la descripción de sus procedimientos recalcaron la importancia de la dispersión del Fe en la superficie porosa del soporte, ya que al efectuar la impregnación se ocuparan espacios activos del soporte que limitarán su adsorción por lo que es importante lograr una impregnación uniforme del catalizador para alcanzar la máxima eficiencia.

3.7.14. Remoción de metales

El proceso de nanocatalizadores impregnados en hierro también han sido estudiados en la remoción de metales en diferentes aguas como por ejemplo:

Costa *et al.* (2010) al igual que otros autores han investigado la manera de reducir el Cr(VI) usando soportes de catálisis alternativos como el barro rojo. En su investigación atribuye la reducción del Cr(VI) a la presencia de Fe⁰ disperso contribuyendo a una alta actividad catalítica.

Deliyanni y Bandosz (2011) enfocaron sus esfuerzos a estudiar y analizar el papel importante de la química superficial del carbón en la remoción de arsénico, concluyendo que la oxidación del soporte (carbón activado) incrementa la cantidad de especies oxihidróxidos en la superficie y por consiguiente decrece la dispersión y eficiencia de la inmovilización del arsénico. Estas especies reaccionan con el arsénico, formando sales.

Depsci (2012) realizó experimentos para la eliminación de cianuro utilizando carbón activado impregnado con hierro logrando remociones altas con valores por encima de los reportados en la literatura, el pH utilizado fue entre 7.0 y 7.5.

Hritovski *et al.* (2009) ponen especial atención al tiempo de contacto del hierro durante la impregnación para la eliminación de arsénico, concluyendo que el tiempo de contacto no tiene un efecto significativo con la carga final de hierro impregnado en el carbón y en el uso del permanganato de potasio como pre-tratamiento del carbón que ayuda a la dispersión de las nanopartículas de óxido de hierro para poder ocupar sitios activos en la superficie del carbón.

Mondal *et al.* (2008) por su parte pusieron a prueba las capacidades del carbón activado impregnado con hierro y las compara con el carbón activado sin ningún tratamiento, los resultados obtenidos demuestran que el carbón modificado fue más eficiente entre 4 y 5 veces más que el carbón activado simple. Se obtuvo efluentes con 10 mg/L y 50 mg/L de arsénico después del tratamiento con cargas iniciales de 200 mg/L y 520 mg/L respectivamente.

Shi *et al.* (2011) hicieron énfasis en la eliminación de fosfatos que aunque no es tóxico ha sido reconocido como una de las principales especies de la eutrofización de cuerpos de agua. Para lograr su remoción propone el uso de carbón activado tratado previamente con HNO_3 y se ajustó el pH a 9.0 para lograr una impregnación eficiente. En lo que respecta al proceso de eliminación de fosfatos, la remoción del ion fosfato decreció considerablemente al incrementar el pH de 2.0 a 5.0. En el ambiente ácido sugerido se lograron remociones por encima del 80 % hasta el 96% dependiendo de las concentraciones del ion fosfato, logrando su máxima eficiencia tan solo después de 10 min.

Yan *et al.* (2011) proponen el uso de hidróxidos ferrosos coloidales dispersos para degradar materia orgánica por su eficiente capacidad de activar el H_2O_2 . Los radicales OH afirma, son generados en la superficie de los hidróxidos ferrosos coloidales haciendo más eficiente y rápida la degradación de contaminantes orgánicos en un rango amplio de pH. Se reportan resultados del 64.3% en la remoción de COT a un pH de 7.0.

3.7.15. Remoción de fenoles

Costa *et al.* (2010) hacen énfasis en las reacciones homogéneas que pueden llevarse a cabo en un proceso Heterogéneo debido a la disminución del pH como pudiera ser la lixiviación del hierro. Prueba con la transferencia de electrones de Fe^0 a Fe^{3+} de la magnetita para regenerar el Fe^{2+} .

Flores *et al.* (2008) en su estudio demuestran que el H_2O_2 puede ser activado en presencia de catálisis heterogénea con Fe^{3+} contenido en cenizas y así poder remover el colorante Negro 5. La catálisis heterogénea permaneció estable por al menos 6 h en solución acuosa, sin embargo se requirió contacto de 2 h y a un pH de 2.8 para lograr remociones de color importantes y disminución de la DQO en un 80%.

Liao *et al.* (2009) utilizan como soporte los muy eficientes nanotubos de carbón por sus propiedades superficiales para la degradación del fenol. Entre los parámetros estudiados destacan que la temperatura para la degradación del fenol tiene un papel importante, siendo esta de $800\text{ }^\circ\text{C}$ arrojando una degradación del 80% del fenol y otros compuestos fenólicos después de 200 min de reacción.

Navalon *et al.* (2010) dirigen su estudio a la evaluación del soporte para catálisis como solo son: arcillas, sílices y zeolitas, exaltando sus propiedades así como las ventajas del proceso Fenton Heterogéneo haciendo innegable que un bajo consumo de H_2O_2 , remplazo de sales solubles de hierro y superar las limitaciones del pH, hace atractivo el desarrollo de este proceso.

Ortiz de la plata *et al.* (2010) emplearon goethita para la catálisis de $\text{Fe}(\text{II})$ y la descomposición del 2-clorofenol en un medio ácido de pH 3.0 con lo que se asegura que terminada la reacción precipita muy rápidamente el hierro. Se obtuvieron porcentajes de degradación de 2-clorofenol y conversión de COT del 88.5% y 73.1% respectivamente después de 6 h de tiempo de reacción

Romero *et al.* (2009) continuando con el estudio de este tipo de compuestos se enfocan a la oxidación química del 2,4-dimetilfenol en suelos por medio del Fenton Heterogéneo, su investigación reporta que se llevó a cabo en un pH neutral evitando la acidificación del suelo para evitar un impacto ambiental negativo. A diferencia de las soluciones, en este experimento se requiere de exceso de H_2O_2 . La ventaja más significativa del uso del proceso Heterogéneo en suelos es que no produjo intermediarios tóxicos, situación que sí ocurrió con el proceso homogéneo.

Seredych y Bandosz (2010) probaron la eficiencia del carbón activado con cobre y hierro depositado en su superficie. Concluyendo que la capacidad por volumen de adsorbente es mucho mejor que la obtenida por el carbón sin metales en su superficie. Las especies metálicas se alojaron en macroporos y los microporos fueron los que actuaron en la adsorción. El proceso de oxidación y adsorción de los dibenzotiofenos ocurre en la superficie donde los grupos funcionales abundan.

Xu y Wang (2011) presentan un estudio de la remoción de 4-cloro-3 metilfenol usando el potencial del hierro, destacando que la ventaja radica en que brinda un amplio intervalo de pH aproximadamente hasta pH 6.1, la degradación completa se logró después de 15 min mientras que el 63% de COT fue removido después de 60 min de reacción.

Zhang *et al.* (2012) evalúan la posibilidades de eliminar el p-nitrofenol, realizando ensayos a pH en un rango de 1.5 – 5.1. la eficiencia de oxidación fue alta (96%) a pH aunque también se registraron eficiencias del (98%) a un pH de 5.1 en un tiempo de reacción de 14 h se documentó de igual manera que la cantidad de hierro lixiviado incrementó con el paso del tiempo.

3.7.16. Lixiviados

Galeano *et al.* (2011) dirigen su investigación al tratamiento de los lixiviados de un relleno sanitario. Para sus experimentos utilizaron arcillas pilareadas impregnadas con hierro y aluminio, logrando eficiencias del 50% de remoción de DQO y mejorando el índice de biodegradabilidad (DBO_5/DQO) de 0.135 a 0.325 en 4 h de reacción a 10 °C. Recomiendan el uso de una adecuada carga de catalizador y de peróxido de hidrógeno para evitar una oxidación pobre.

La revisión realizada permite afirmar que el proceso del tratamiento propuesto, actualmente es objeto de estudios para diferentes tipos de líquidos y soportes con resultados prometedores que han resultado de los experimentos realizados. Se ha

encontrado que el proceso de nanocatalizadores de hierro impregnados en carbón activado (Fenton Heterogéneo) ha sido aplicado para la remoción de diversos tipos de compuestos. Sin embargo únicamente en una publicación se hace referencia a la aplicación de este tratamiento a los lixiviados de un relleno sanitario.

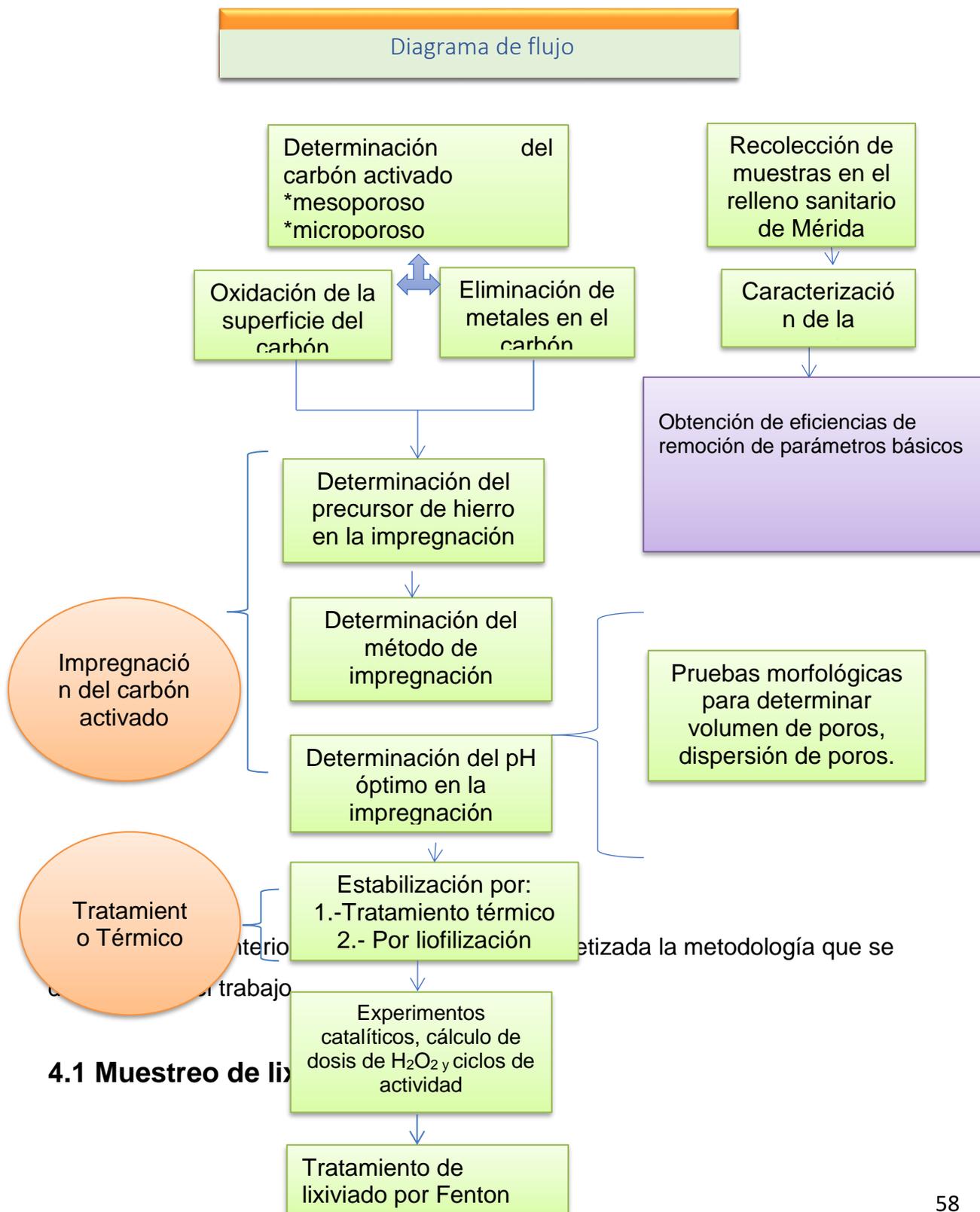
Existe una gran variedad de metodologías propuestas por cada autor, lo cual hace necesario considerar variables (pH, temperatura, dispersión de las partículas de hierro en el soporte, química superficial del carbón activado) para incrementar la eficiencia del proceso.

Algunos autores como Hristovski *et al.* (2009) y Yan *et al.* (2011) centran sus trabajos en la dispersión óptima de los nanocatalizadores de hierro que se puede conseguir con un pre-tratamiento del soporte (carbón activado), el estudio de los tiempos de contacto y las dosis de reactivos para la impregnación.

Es importante señalar que en la mayoría de los artículos se experimenta con la remoción de compuestos únicos (fenoles, metales, colorantes) situación muy diferente a las características de un lixiviado del relleno sanitario que contiene una gran variedad de compuestos y por ende requiere llevar a su máxima eficiencia el proceso.

CAPITULO IV

METODOLOGIA



Las muestras de lixiviados del relleno sanitario de Mérida, Yucatán (Figura 4.1) se recolectaron con frecuencia una vez al mes durante un año determinándose los siguientes parámetros como, pH, DQO, color, COT.entre otros. La caracterización se llevó a cabo según los métodos estándar (APHA-AWWA-WPCF 2005).

Se caracterizó el lixiviado, determinando los siguientes parámetros, el pH, la temperatura y conductividad, se midieron in situ con un equipo de campo interfase Lab Quest (Vernier, USA), basándose en las normas NMX-AA-008-SCFI-2011, NMX-AA-007-SCFI-2000 y NMX-AA-093-SCFI-2000, respectivamente. Para la determinación de la DQO total y soluble, las muestras se oxidaron en un reactor HI839800 (HANNA Instruments, USA), basándose en el Standard Methods 5520 C; posteriormente se utilizó un espectrofotómetro DR/2400 (HACH, USA), basándose en el Standard Methods 5520 D. La DBO se determinó en una incubadora FOC225E Sensor System 10 (VELP, Italia), basándose en el Standard Methods 5210. Además se midieron el DO, turbidez, color, alcalinidad, nitrógeno amoniacal (N-NH₃) por la técnica Kjendhal, cloruros, fósforo, sólidos totales (ST), sólidos totales volátiles (STV), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV). Metales como Ca, K, Fe y Cu fueron determinados por espectrofotometría de absorción atómica en un espectrofotómetro de absorción atómica por flama (AA) SOLAAR M6 (Thermo Elemental, Inglaterra), previa digestión por microondas en un equipo modelo 5 (MARS, USA), basándose en la norma NMX-AA-051-SCFI-200.





Figura 4.1: Diferentes fotografías del relleno sanitario de la ciudad de Mérida

4.3. Experimentos previos

4.3.1. Determinación del mejor carbón

Para determinar el mejor carbón se utilizaron dos tipos de carbones con tamaño de poro diferente: mesoporoso y microporoso los cuales en la Tabla 4.1 se indican los nombres y referencias de cada carbón. Se realizó el proceso Fenton Heterogéneo y se determinó la DQO y color.

Tabla 4.1. Especificaciones de los carbones activados.

NOMBRE CA	SUMINISTRADOR	FORMA	MATERIA PRIMA	TAMAÑO DE PARTÍCULA (MALLA)	TAMAÑO DE PORO
Gamma L	Carbotecnia	Granular	Mineral lignítico	8 X 30	Mesoporoso
Micro	Carbotecnia	Granular	Concha de coco	8 X 30	Microporoso

4.3.2. Descripción de técnicas que se utilizaron en los diferentes carbones

Para los diferentes análisis, se utilizaron 20 g de carbón activado de cada etapa de los pre-experimentos. En la etapa de impregnación del Fe al carbón activado se realizaron análisis con el equipo ASAP 20-20 MICROMERITICS (Figura 4.2) con el fin de determinar el área específica y la distribución de poros del soporte y sus características antes y después de la impregnación (Tabla 4.2).



Figura 4.2: Equipo Micromeritics ASAP 20-20

Tabla 4.2: Muestras sometidas a la determinación de área específica y distribución de poros.

	Tratamiento con HCl	Impregnación	Tipo de impregnación
Muestra 1 (Sin tratamiento)	-----	-----	-----
Muestra 2	X	X	-----

	Tratamiento con HCl	Impregnación	Tipo de impregnación
Muestra 3	-----	X	Normal
Muestra 4	-----	X	sucesiva

Igualmente se realizó una microscopía electrónica de barrido a las muestras de carbón sin tratamiento y otro con impregnación de sulfato ferroso, lo que permitió obtener información estructural y morfológica a nivel micrométrico sobre el tamaño y la forma de las partículas que constituyen este material, así como la adsorción de partículas de hierro sobre la superficie de los carbones.

4.4. Modificación del carbón activado

4.4.1. Pre-tratamiento del carbón con HCl

Al carbón activado se le realizó un pre-tratamiento con ácido clorhídrico concentrado (Ultrax Baker), en una relación de 100 g de carbón por 300 ml de HCl, por un lapso de 8 hr con agitación, a temperatura ambiente, se decantó y se lavó con agua destilada caliente, hasta un pH constante de 3 ± 0.51 Posteriormente se sometió por 24 hr a 105 °C en una estufa Blender.

4.4.2. Pre-tratamiento del carbón con HNO₃

El tratamiento con HNO₃ (Ultrax Baker) para el CAG es fundamental, el cual se utilizó para insertar oxígeno a la superficie estructural del carbón, ya que Nguyen y Shi estudiaron que puedan formarse complejos oxigenados que modifiquen su química superficial. Se efectuó un tratamiento térmico al CAG para eliminar las impurezas y mejorar su superficie; cuidando de no afectar el área superficial y disminuir la porosidad del carbón El carbón se puso en contacto con el HNO₃ concentrado en una proporción de 100 g de carbón y 300 mL agitándolo durante 8 h como en el caso del HCL. Posteriormente se decantó y el carbón resultante se lavó también sucesivamente con agua destilada caliente hasta obtener un pH constante de 3 ± 0.42 . Los carbones activados resultantes se secaron durante 24 h en una estufa a 105°C.

4.4.3. Pre-tratamiento del carbón con HCl +HNO₃

Se siguió el procedimiento como en los casos anteriores utilizando 30 mL de HNO₃ y 90 mL de HCl Figura 4.3

En la Tabla 4.3 se presenta la cantidad de carbones activados obtenidos con los tratamientos ácidos y dos diferentes tipos de carbón activado.

Tabla 4.3: Carbones obtenidos en el proceso de modificación del carbón

CARBÓN	TIPO DE CARBÓN	TIPO DE ÁCIDO	IMPREGNACIÓN	PRECURSOR
MacroHCl	Mesoporoso	HCl	SI	Sulfato ferroso
MacroHNO ₃	Mesoporoso	HNO ₃	SI	Sulfato ferroso
MacroComb	Mesoporoso	HCl+HNO ₃	SI	Sulfato ferroso
MacroImp	Mesoporoso	-----	SI	Sulfato ferroso
Macro S/t	Mesoporoso	-----	NO	-----
MicroHCl	Microporoso	HCl	SI	Sulfato ferroso
MicroHNO ₃	Microporoso	HNO ₃	SI	Sulfato ferroso
MicroComb	Microporoso	HCl+HNO ₃	SI	Sulfato ferroso
MicroImp	Microporoso	-----	SI	Sulfato ferroso
Micro S/t	Microporoso	-----	NO	-----

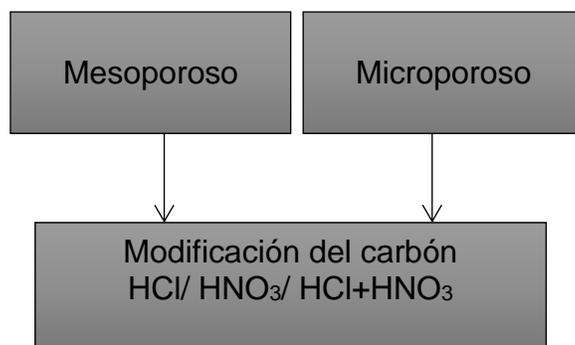


Figura 4.3.- Procedimiento para determinar el uso de tratamientos ácidos

4.5 Impregnación del carbón

4.5.1 Determinación del precursor de hierro

A los CAGs previamente tratados con HCl, HNO₃ y con ácidos combinados, se impregnaron con cloruro ferroso (FeCl₂·4H₂O) y sulfato ferroso (FeSO₄·7H₂O), ambos de la marca Aldrich en una relación de 100 gr de carbón por 25 ± 0.35 gr de FeCl₂·4H₂O y 35 ± 0.37 gr de FeSO₄·7H₂O, estos valores se calcularon estequiometricamente. Se procedió a estabilizarlo durante 18 h en estufa a 105°C y 2 h en mufla a 350°C. (Figura 4.4). el procedimiento se describe Figura 4.5

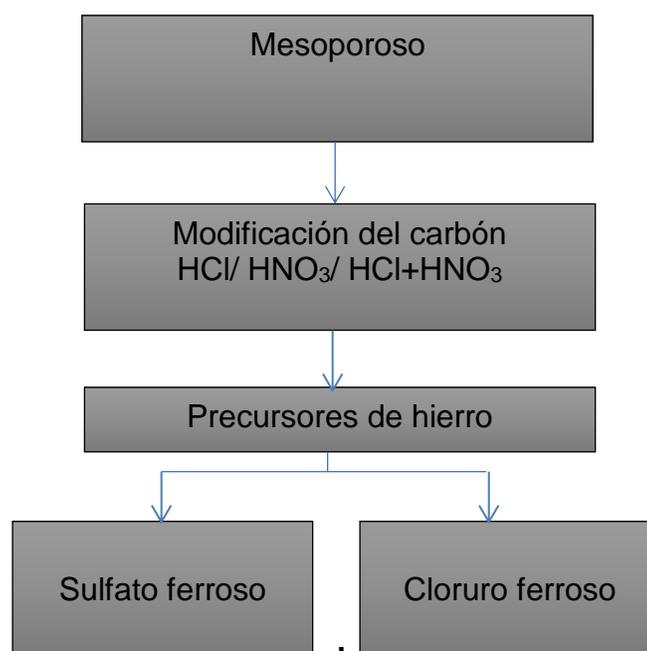


Figura 4.4: Precursores de hierro (sulfato ferroso y cloruro ferroso)

Se determinó que precursor obtuvo las mejores eficiencias de remoción. Las especificaciones de los precursores de hierro se presentan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Precursores de hierro empleados en la impregnación

REACTIVO	PUREZA	SUMINISTRADOR
Sulfato Ferroso $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	98%	Aldrich
Cloruro Ferroso $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98%	Aldrich

**Figura 4.5.- Procedimiento para determinar el precursor de hierro**

4.5.2 Determinación del pH óptimo en la impregnación

Con el precursor y el método de impregnación ya establecido se realizaron las pruebas de pH durante la impregnación, esto con el fin de evaluar el efecto de la carga neta positiva en la superficie del carbón. Se probaron diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8 y 10), al finalizar se determinó la eficiencia en la remoción de la DQO y color (Figura 4.6).

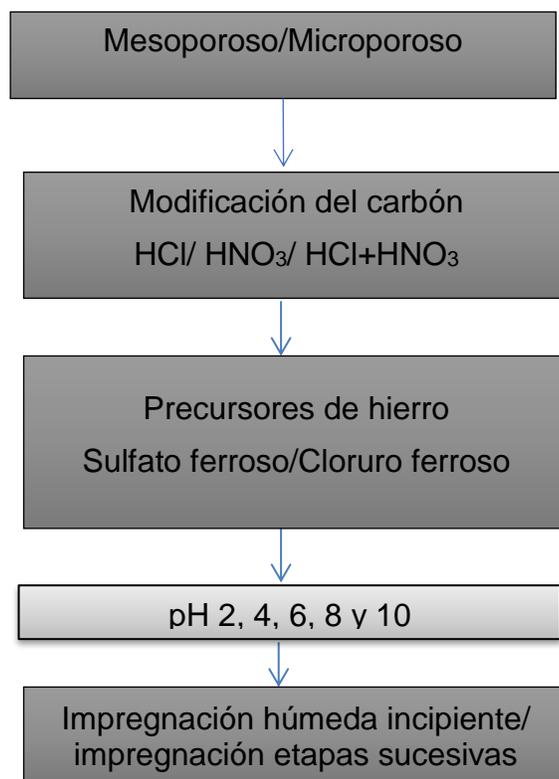


Figura 4.6.- Procedimiento para determinar el pH óptimo durante la impregnación

4.5.3 Determinación del método de impregnación

Se probó cual es el método de impregnación mas efectivo entre la impregnación húmeda incipiente y la impregnación húmeda incipiente en etapas sucesivas tal como lo lo indica la figura 4.8. Se realizaron pruebas con la metodología descrita de impregnación que corresponde a la impregnación húmeda incipiente y posteriormente se probó la impregnación húmeda incipiente en etapas sucesivas, que consiste en introducir inicialmente la mitad del precursor de hierro mas efectivo sobre el soporte y una vez estabilizado (18 h en estufa a 105°C y 2 h en mufla a 250°C), se procedió a depositar el precursor de hierro nuevamente. Se midieron los parámetros DQO y color, y se determinó que procedimiento de impregnación resulta mas efectivo. Para corroborar el grado de dispersión en la superficie del soporte se hicieron pruebas con microscopía de barrido electrónico. La figura 4.7 muestra el procedimiento realizado

hasta los tipos de impregnación y la Tabla 4.5 muestra la combinación de tratamientos con base en el tipo de impregnación y al tratamiento ácido empleado.

Tabla 4.5: Nomenclatura de carbones preparados por 2 tipos de impregnación

CARBÓN	PRECURSOR	TRAT. ÁCIDO	TIPO IMPREGNACIÓN	TRAT. TÉRMICO
CNHCLC	Cloruro ferroso	HCl	continua	105° C,24h/250° C,2h
CSHCLC	Sulfato ferroso	HCl	continua	105° C,24h/250° C,2h
CNHNOC	Cloruro ferroso	HNO ₃	continua	105° C,24h/250° C,2h
CSHNOC	Sulfato ferroso	HNO ₃	continua	105° C,24h/250° C,2h
CN-C	Cloruro ferroso	-----	continua	105° C,24h/250° C,2h
CS-C	Sulfato ferroso	-----	continua	105° C,24h/250° C,2h
CNHCLE	Cloruro ferroso	HCl	Etapas sucesivas	105° C,24h/250° C,2h
CSHCLE	Sulfato ferroso	HCl	Etapas sucesivas	105° C,24h/250° C,2h
CNHNOE	Cloruro ferroso	HNO ₃	Etapas sucesivas	105° C,24h/250° C,2h
CSHNOE	Sulfato ferroso	HNO ₃	Etapas sucesivas	105° C,24h/250° C,2h
CN-E	Cloruro ferroso	-----	Etapas sucesivas	105° C,24h/250° C,2h
CS-E	Sulfato ferroso	-----	Etapas sucesivas	105° C,24h/250° C,2h

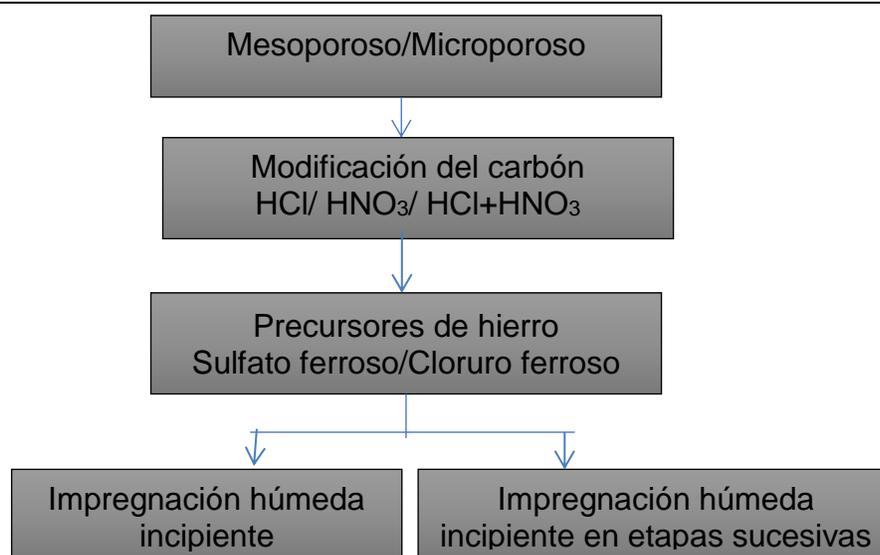


Figura 4.7: Procedimiento para evaluar el tipo de impregnación

4.6 Tratamiento de estabilización

En esta última etapa se determinó si la estabilización del precursor de hierro en la superficie. Se realizó una prueba que incluía el tratamiento térmico y otra que no (liofilización). (Figura 4.9).

Para evaluar las eficiencias se realizó la determinación de la DQO, y color y en base a eso se determinó si era imprescindible el tratamiento térmico (Figura 4.8).

También se realizaron pruebas sin tratamiento térmico, congelando los carbones tratados para posteriormente liofilizarlos en un equipo VirTis, Mod 2KBT-ES-55, como se indica en la figura 4.8 (b).



Figura 4.8: (a) Mufla empleada para el tratamiento térmico, (b) liofilizadora empleada

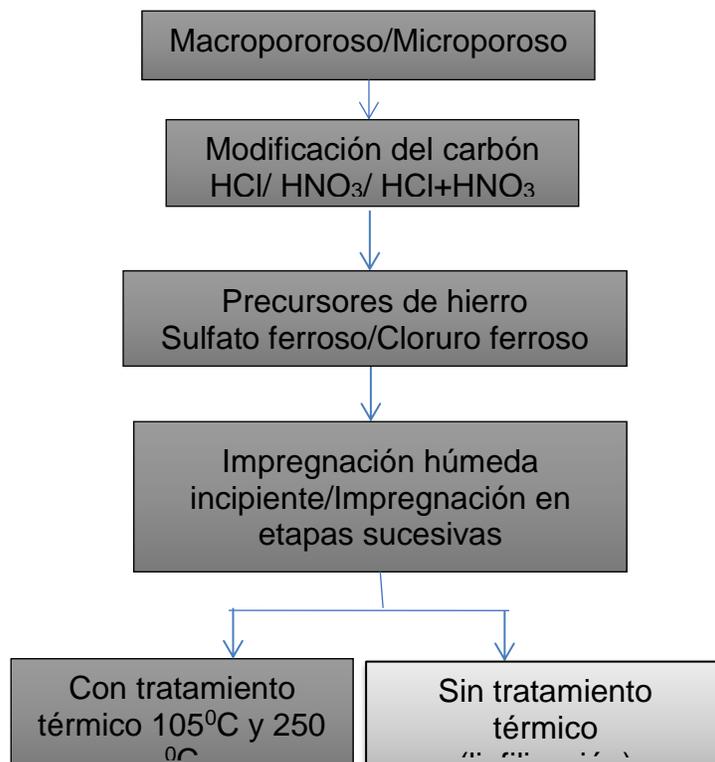


Figura 4.9: Procedimiento para evaluar el tratamiento térmico

4.7 Experimentos catalíticos

Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando 100 mL de Le con 5g de cada CAG tratado con los diferentes ácidos citados en el párrafo del tratamiento de CAG con agitación continua a 200 rpm en un equipo por 4 h. El pH del Lixiviado se ajustó a 3 y se le adicionaron 5 g de carbón activado previamente tratado.(Figura 4.10)..

Se probaron con diferentes valores del pH del lixiviado (3.0, 4.0, 5.0 6.0, 7.0 y 8.0) y se adicionó 5 gr de carbón activado previamente tratado con el mejor procedimiento obtenido de los pre-experimentos (Sun y Lemley 2011).



Figura 4.10: Experimentos catalíticos

4.7.1 Adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

Se probaron dosis de 3.2, 6.4 y 9.6 mg/L de H_2O_2 Merck al 30% y se determinaron las eficiencias de remoción de DQO y color.

4.7.2 Tiempo de contacto

Se probaron distintos tiempos de contacto (5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 min) usando la metodología previamente descrita.

4.8 Ciclos de actividad

Se trató el lixiviado en un recipiente, y al carbón impregnado usado se le puso en contacto nuevamente con lixiviado crudo, y así sucesivamente hasta que el carbón ya no removi6 la DQO y el color. En cada ciclo fue medida la DQO y el color para determinar los porcentajes de remoci6n.

4.9 An6lisis

Una vez determinado el mejor proceso de tratamiento, realiz6 por triplicado el proceso completo 6ptimo considerando la DQO y el color como variables respuesta.

CAPITULO V

RESULTADOS

Se realizó la caracterización del lixiviado, el cual fue recolectado en el relleno sanitario de la ciudad de Mérida, los resultados se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Caracterización del lixiviado

Parámetro	Resultado	Metal	Resultado
Temperatura (°C)	26.14 ± 0.91	Ca (mg/L)	120.34 ± 5.14
Conductividad (uc/cm)	18.95 ± 0.81	K (mg/L)	11.44 ± 0.383
Oxígeno Disuelto (mg/L)	2.46 ± 0.09	Fe (mg/L)	2.13 ± 0.077
Turbiedad (NTU)	160.41 ± 7.38	Cu (mg/L)	0.71 ± 0.026
Color(pTCo)	10900.35 ± 346.17		
Alcalinidad (mg/L)	3388.80 ± 113.45		
DQO TOTAL (mg/L)	4865.23 ± 178.33		
DQO SOLUBLE (mg/L)	4180.44 ± 165.16		
DBO5 (mg/L)	240.12 ± 7.51		
COT (mg/L)	1515.84 ± 57.12		
NITROGENO TOTAL (mg/L)	100.57 ± 4.67		
cloruros(mg/L)	3698.85 ± 154.09		
Fosforo (mg/L)	31.74 ± 1.17		
ST (mg/L)	1403.81 ± 57.08		
STF (mg/L)	9643.62 ± 304.62		
STV (mg/L)	4395.18 ± 146.60		
SST (mg/L)	156.66 ± 5.85		
SSF (mg/L)	26.61 ± 1.14		
SSV (mg/L)	130.43 ± 4.95		

Se puede apreciar la diferencia en las concentraciones de los muestreos debido a que fueron tomadas en diferentes épocas (secas y lluvias). En la literatura se encuentra que la concentración de contaminantes de los lixiviados varía con el tiempo, por lo que difícilmente puede emplearse con éxito un único tratamiento a estos líquidos. De manera general, se puede decir que lixiviados de rellenos jóvenes poseen elevadas concentraciones de materia orgánica e índices de biodegradabilidad (DBO₅/DQO) superiores a 0.4, lo que hace posible que sean tratados eficientemente por procesos biológicos; pero en lixiviados de rellenos viejos, con índices de biodegradabilidad inferiores a 0.02, estos tratamientos no son eficientes (Waritch *et al.*, 1998; Robles, 2005). Mientras la edad del relleno sanitario aumenta, la fracción orgánica biodegradable en el lixiviado disminuye, lo que resulta en una relación DBO₅/DQO muy

baja debido a que los ácidos grasos y otras sustancias fácilmente biodegradables han sido convertidos en metano dentro del relleno (Lau *et al.*, 2001). La mayoría de los compuestos orgánicos de rellenos estabilizados son compuestos refractarios y por lo tanto los procesos biológicos para el tratamiento de sus lixiviados tienen una muy limitada efectividad (Lau *et al.*, 2001, Yoo *et al.*, 2001) biodegradable en el lixiviado disminuye, lo que resulta en una relación DBO5/DQO muy baja debido a que los ácidos grasos y otras sustancias fácilmente biodegradables han sido convertidos en metano dentro del relleno (Lau *et al.* 2001). La mayoría de los compuestos orgánicos de rellenos estabilizados son compuestos refractarios y por lo tanto los procesos biológicos para el tratamiento de sus lixiviados tienen una muy limitada efectividad (Lau *et al.*, 2001, Yoo *et al.*, 2001).

5.1. Determinación del mejor carbón y tratamiento de ácidos

En la Figura 5.1 se presenta la variación del porcentaje de remoción de la DQO y del color, utilizando un carbón microporoso y un mesoporoso, los datos de los dos experimentos con los dos tipos de carbón se encuentran en las tablas del apéndice A.

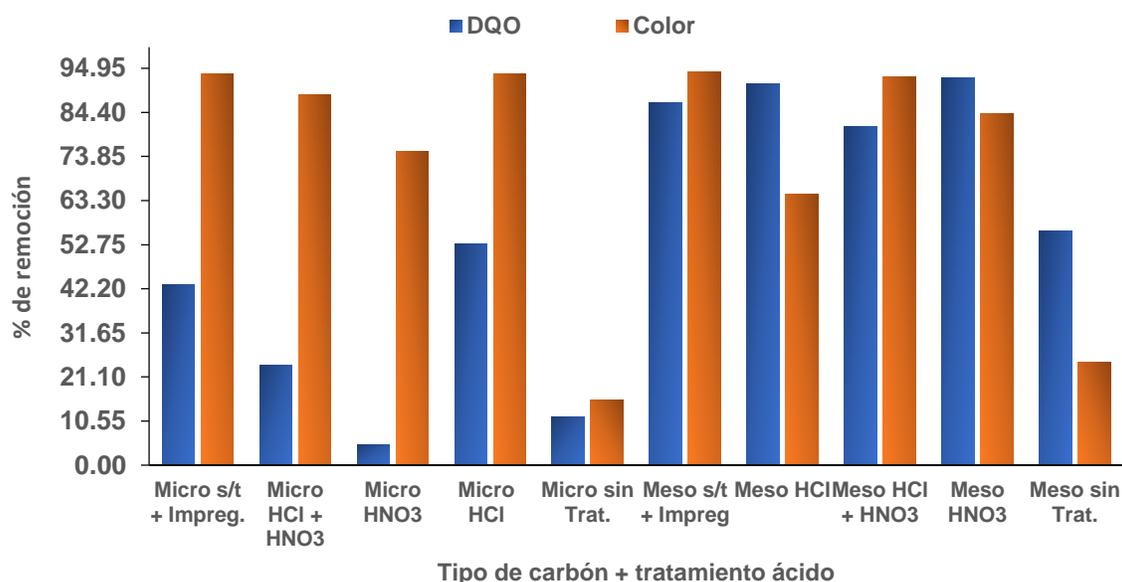


Figura 5.1: % de remoción de DQO y color con tratamientos ácidos y 2 tipos de carbón (mesoporoso y microporoso)

Como se observa en la Figura 5.1, los carbones microporosos con cualquier tratamiento ácido y sin ellos tuvieron un pobre desempeño. Por otro lado, con los

carbones mesoporosos se lograron remociones importantes, tanto de DQO como de color, siendo los más eficientes el carbón mesoporoso con ácido clorhídrico y el carbón mesoporoso con ácido nítrico.

5.2. Impregnación de los carbones (CAG)

El contenido de Fe(II) en el carbón activado granular (CAG) impregnado, se presenta en la Figura 5.2 y la Figura 5.3, los carbones tratados con HCl y lavados con agua caliente y sin impregnación se utilizaron como referencia. El uso de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para la impregnación se presenta en la Figura 5.2 y con $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se presenta en la Figura 5.3, las impregnaciones con los diferentes ácidos se comparan en ambas figuras. Para una mejor interpretación y asegurar que hubo una buena impregnación de los CAG se realizaron cinco experimentos en cada caso, es decir con HCl, HNO_3 y la mezcla de ácidos, utilizando un promedio de los resultados particulares por cada carbón. El hecho de que la calidad de la impregnación disminuyera con el HNO_3 y las mezclas de ácidos, puede deberse a que el HNO_3 afecta de algún modo a la superficie del carbón por una posible oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , del hierro presente en cada CAG.

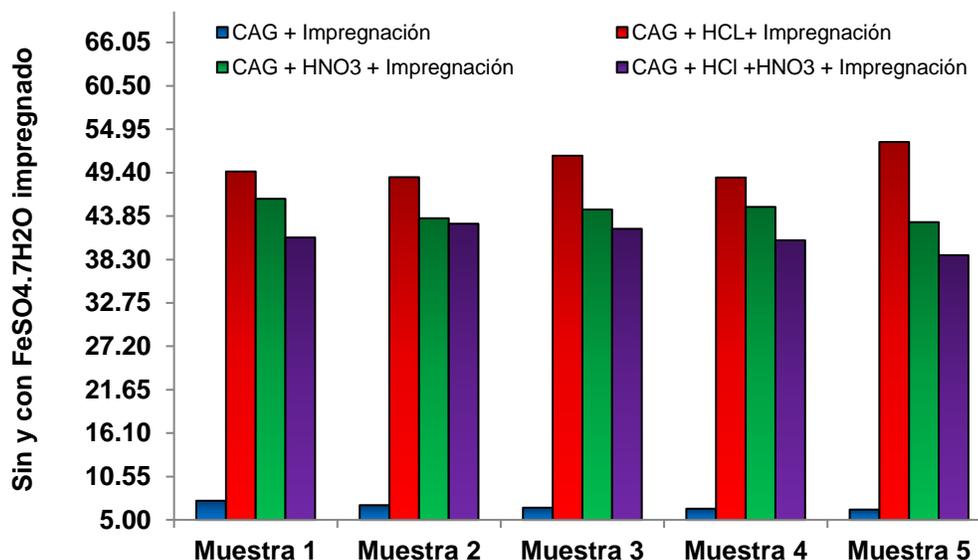


Figura 5.2. Concentración de Fe^{2+} en los diferentes carbones tratados sin y con impregnación de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

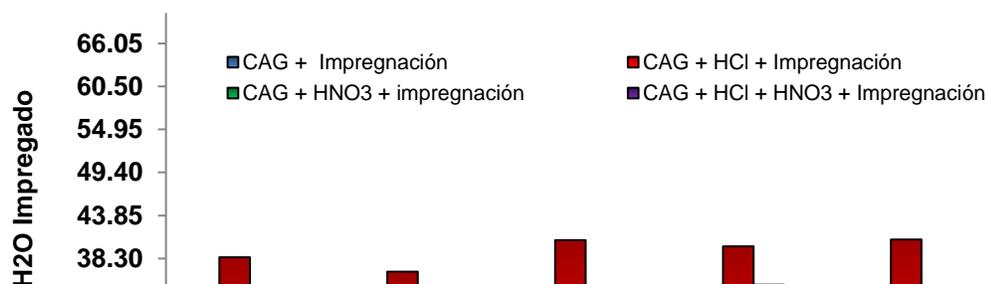


Figura 5.3. Concentración of Fe^{2+} en los diferentes carbones tratados sin y con impregnación de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Comparando las gráficas de la Figura 5.2 y Figura 5.3, se observó que $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dio una mejor impregnación de hierro; sin embargo, no hubo una diferencia muy significativa, como puede verse en la Figura 5.3. Por esta razón y como se ha indicado, debido a que el $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se hidrata se seleccionó como mejor opción el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para los estudios del tratamiento de los lixiviados por el método del Fenton Heterogéneo.

Es probable que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ esté presente en medio acuoso al principio y que se convierta en Fe_2O_3 después del tratamiento térmico y este óxido podría bloquear sitios activos para el Fe^{2+} de las sales durante la impregnación. En la mezcla ácida, considerando el caso de HNO_3 , es este ácido en la mezcla, que debe estar afectando la impregnación. Para entender la formación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, en la Figura 5.4, se presenta un diagrama pE-pH del hierro en medio acuoso, en la región de las condiciones experimentales, donde se utilizó HNO_3 concentrado y también cuando se alcanzó un pH de 4.

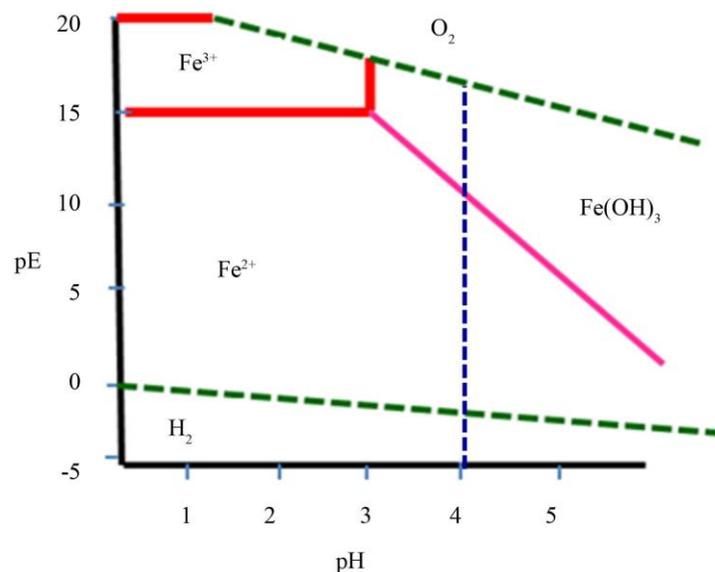
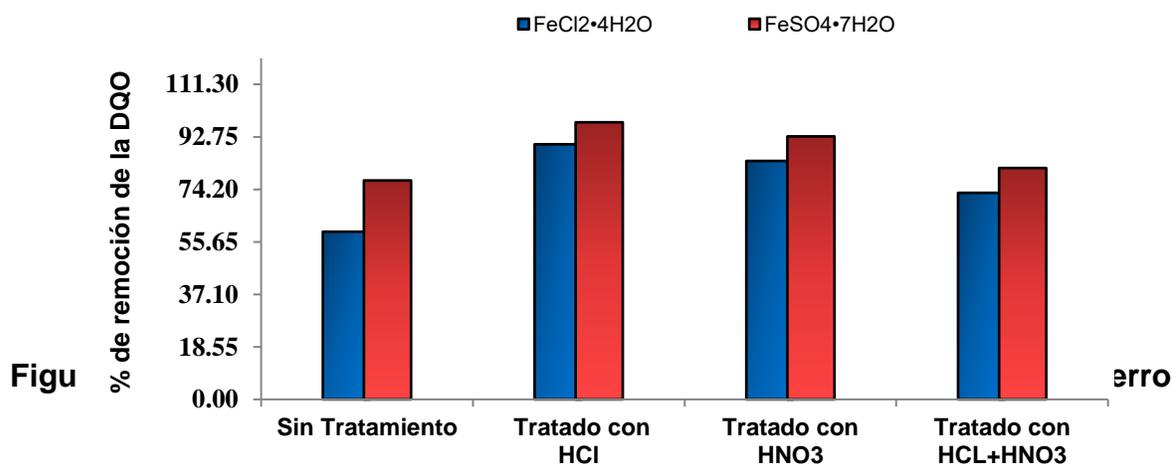


Figura 5.4. Diagrama de pE-pH del hierro en medio acuoso.

5.2.1. Determinación del precursor de hierro, por contacto con el lixiviado y porcentaje de remoción de la DQO.

En la figura 5.5, se presenta el resultado de la eficiencia del porcentaje de la remoción de la DQO por los carbones tanto sin tratar como los tratados, considerando el tipo de precursor de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). en el apéndice B, se presentan las tablas con los valores obtenidos.



5.2.2.- porcentaje de remoción del color.

En la Figura 5.6, se presenta el resultado de la eficiencia del porcentaje de la remoción del color, procediéndose de la misma manera como en la remoción de la DQO, utilizando la misma cantidad de lixiviado, el mismo tiempo de contacto y la misma dosis de H_2O_2 . Las dos sales funcionaron bien, pero se seleccionó el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por dar ligeramente mejor la reacción del Fenton Heterogéneo, por los carbones tanto sin tratar como los tratados, considerando el tipo de precursor de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en el apéndice B, se presentan las tablas con los valores obtenidos.

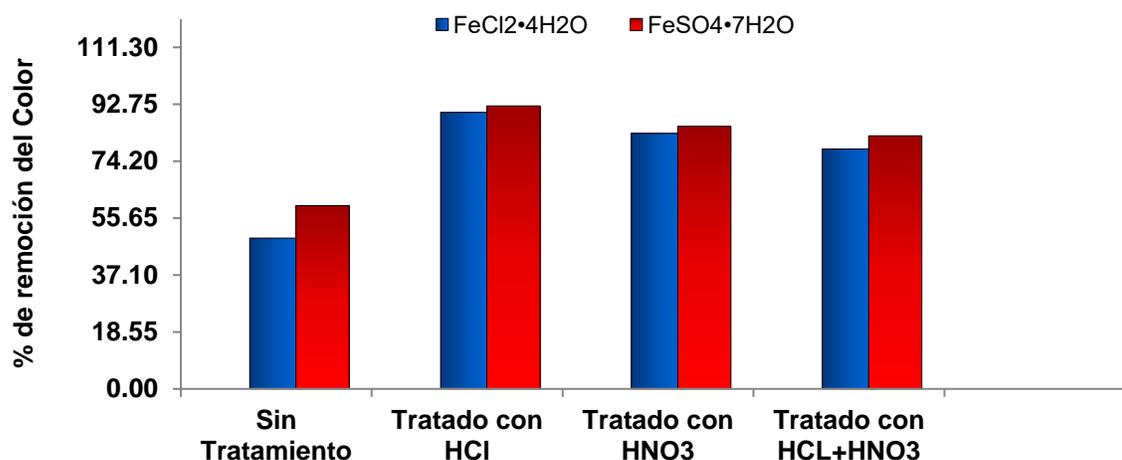


Figura 5.6. Porcentaje de remoción de la DQO con dos precursores de hierro

Las dos sales funcionaron bien, pero se seleccionó el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por dar ligeramente mejor la reacción del Fenton Heterogéneo, ver figura 5.6.

5.3 Determinación del pH óptimo durante la impregnación

Un parámetro importante fue el pH, que se probó desde un valor de 2 hasta el de 10, tanto en la región ácida como la básica. En la figura 5.7 se presenta la variación tanto para la DQO como para el color, se observa que para la DQO si hubo variación en el porcentaje de remoción, a medida que el pH aumenta, parece mejorar la impregnación, sin embargo no necesariamente es esta, ya que se demostró que lo que se recubría en la región básica es por el Fe_2O_3 , como se señaló anteriormente, y en los trabajos de Zamora-Villafranco, *et. al.* (2016), por lo que se decidió trabajar en la región ácida a $\text{pH} = 4$ para evitar llegar al producto de solubilidad (P_s) del Fe^{2+} .

En cuanto al color no se notó una variación como puede verse en la Figura .5.7.

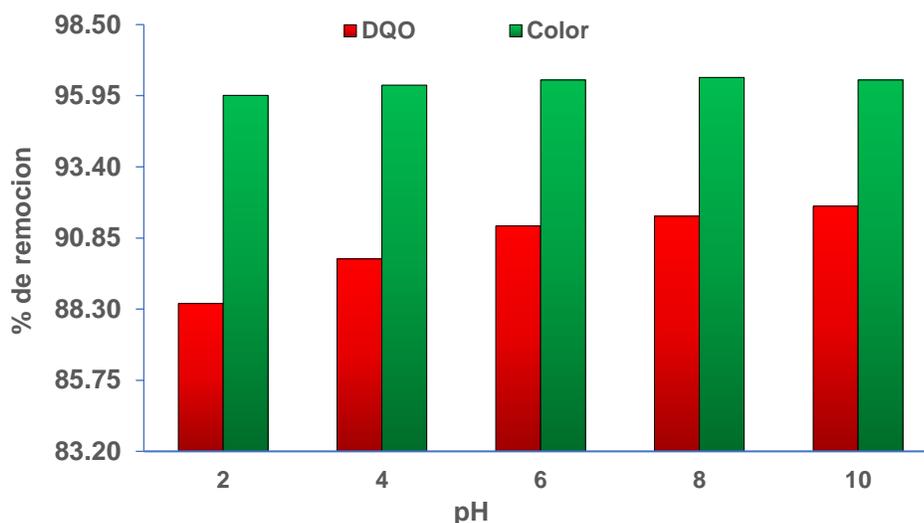


Figura 5.7: % de remoción de DQO y color en función del pH durante la impregnación

5.4. Dosificación del H₂O₂ para el Fenton heterogéneo

Se estudiaron todos los tratamientos con ácidos de los carbones activados para la dosificación del H₂O₂, los que se presentan en las tabla 5.2 y 5. 3. Se utilizaron como parámetros la DQO y el color respectivamente. Se seleccionó para el Fenton Heterogéneo la dosis de 6.4 mg/L, que fue la que mejores resultados arrojó y los carbones activados tratado con HCl y lavado con H₂O caliente. En cuanto al color también se utilizó la de 9.6 mg/L, como se señala en la tabla 3, funcionó muy bien, sin embargo debido a que para la DQO fue mejor la dosis de 6.4 mg/L, se decidió esta dosis para el estudio de ambos parámetros

Tabla 5.2: Porcentaje de remoción de DQO en función del tratamiento ácido de los CA y la dosis de peróxido

Dosis de H ₂ O ₂ (mg/L)	CAG Sin impregnar	CAG HCl	CAG HNO ₃	CAG HCl+HNO ₃
3.2	61.63 ± 1.79	85.3 ± 3.04	82.17 ± 2.84	80.22 ± 3.31
	63.25 ± 2.15	83.5 ± 2.86	81.61 ± 3.23	79.34 ± 2.51
	59.62 ± 2.92	86.1 ± 2.79	79.89 ± 2.62	77.84 ± 2.72
6.4	70.13 ± 3.58	89.22 ± 3.48	86.71 ± 3.81	81.82 ± 2.67
	69.32 ± 2.56	90.43 ± 2.86	85.68 ± 3.21	82.57 ± 2.71
	69.51 ± 2.71	89.61 ± 3.75	84.39 ± 3.17	80.59 ± 3.16
9.6	68.33 ± 2.90	89.45 ± 4.08	86.24 ± 3.58	80.89 ± 2.39
	66.82 ± 3.05	89.90 ± 3.04	84.64 ± 3.25	81.56 ± 2.16
	64.36 ± 2.57	88.72 ± 2.64	86.76 ± 2.95	79.67 ± 2.80

Tabla 5.3: Porcentaje de remoción del color en función del tratamiento ácido de los CA y la dosis de peróxido

Dosis de H ₂ O ₂ (mg/L)	CAG Sin impregnar	CAG HCl	CAG HNO ₃	CAG HCl+HNO ₃
3.2	49.37 ± 1.70	91.06 ± 2.82	85.32 ± 2.95	82.77 ± 3.78
	52.13 ± 1.95	89.83 ± 3.38	80.27 ± 2.72	79.18 ± 3.06
	50.82 ± 1.67	90.51 ± 3.04	84.48 ± 2.70	81.92 ± 3.23
6.4	56.4 ± 1.80	93.22 ± 2.78	87.92 ± 2.94	85.84 ± 3.67
	59.4 ± 2.06	95.16 ± 3.52	89.11 ± 3.53	86.55 ± 4.02
	57.6 ± 2.28	89.71 ± 2.85	86.73 ± 3.71	83.23 ± 2.77
9.6	58.8 ± 2.03	92.36 ± 2.91	86.29 ± 3.83	85.37 ± 3.21
	60.4 ± 2.25	93.25 ± 3.61	88.73 ± 3.32	87.62 ± 2.89
	54.2 ± 1.99	91.34 ± 2.71	82.46 ± 2.58	84.91 ± 3.70

5.5 Tratamiento para estabilización

La Figura 5.8 muestra el porcentaje de remoción de DQO y color con y sin tratamiento térmico.

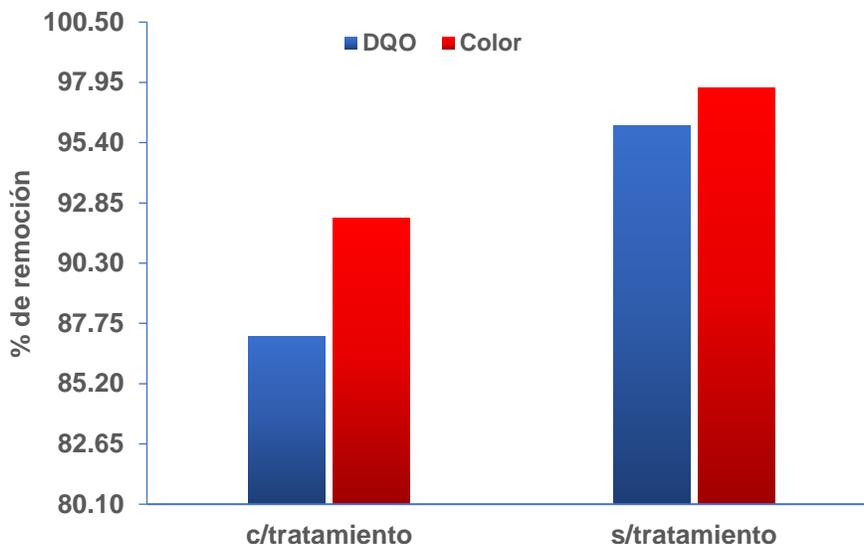


Figura 5.8. Remoción promedio de DQO y Color en función del tratamiento térmico

5.6 Cinética del proceso

En figura 5.9, se presenta la variación del porcentaje de remoción de la DQO y el Color en el tiempo, utilizando el carbón granular mesoporoso y el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ impregnado, donde los valores se encuentran en la tabla del apéndice D. La gráfica muestra una variación tal que a los 60 min se logró un 97.45 % máximo para la DQO y el 99.19 % para el color, después de este tiempo la remoción se estabilizó manteniéndose constante.

En la Figura 5.10 se obtuvo mediante una linealización de la ecuación cinética del proceso, con el fin de obtener la constante cinética k , esta correspondió a una cinética de primer orden, obteniéndose una pendiente de 0.0068 donde la constante k es igual a 2.17mg/Lmin.

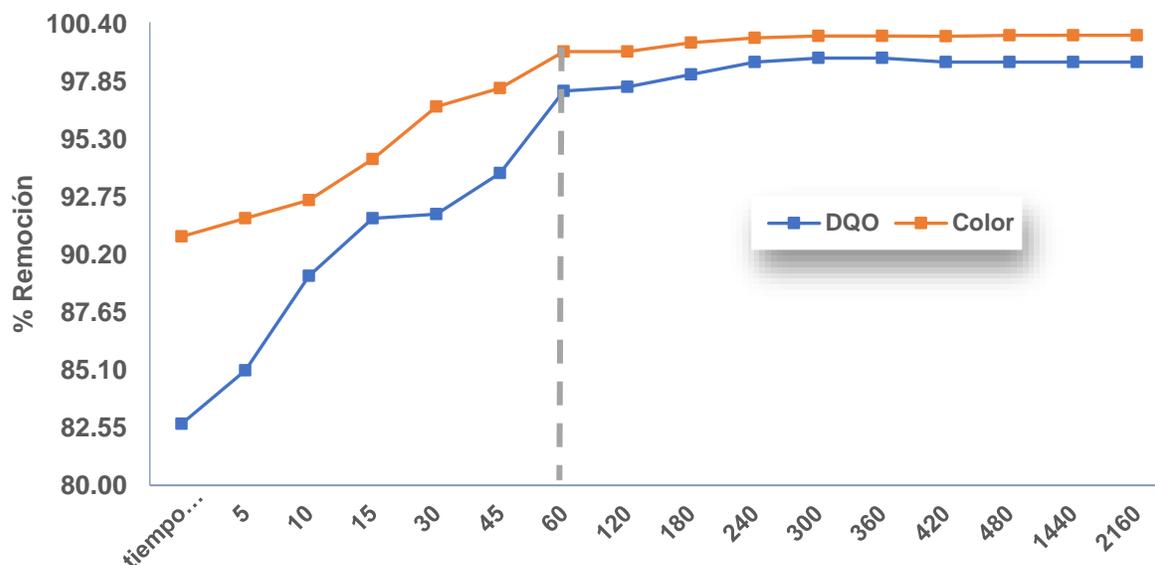


Figura 5.9: % de remoción en función del tiempo en minutos

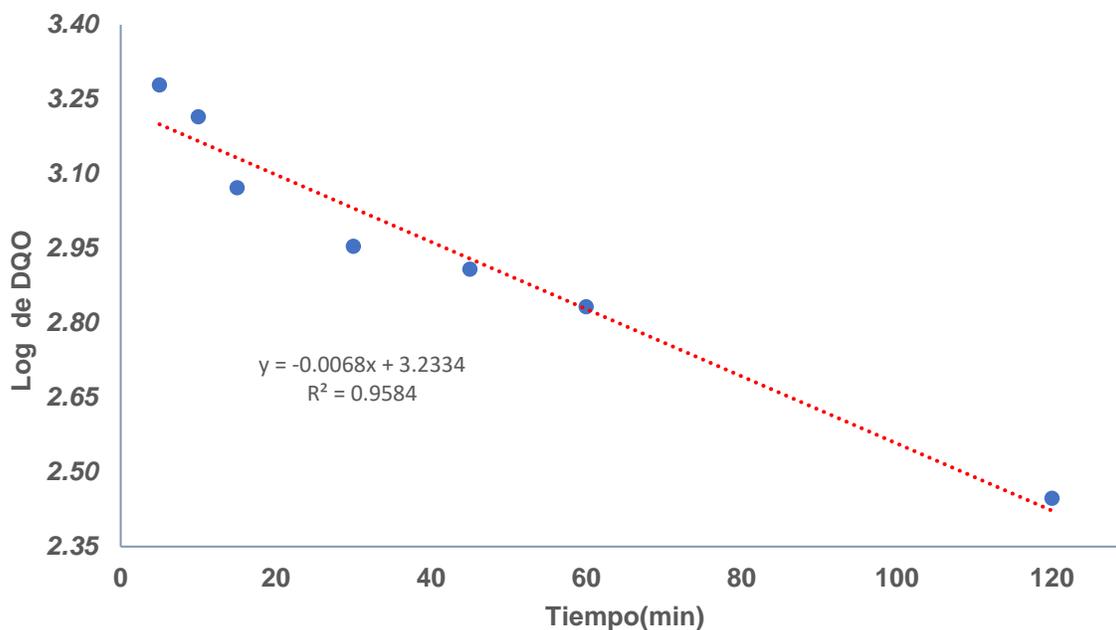


Figura 5.10: Obtención de la constante cinética de la remoción en función de la DQO.

5.7 Análisis estructural del carbón activado

Los análisis que se llevaron a cabo con el equipo Micromeritics ASAP 2020 arrojaron datos importantes para las conclusiones. El área específica, volumen de poro y tamaño de poro del carbón activado sin tratamiento indican que el espacio disponible en su

estructura a pesar de ser grande se encuentra por debajo de las especificaciones de un carbón con sus características (Tabla 5.4).

Tabla 5.4: Características del carbón activado sin tratamiento.

Carbón activado sin tratamiento	
Área Específica	583.7699 m ² /g
Volumen de poro	0.648221 cm ³ /g
Tamaño de poro	88.065 Å
Tamaño de la muestra	0.3502 g

La Figura 5.11 de desorción y adsorción nos permite identificar la histéresis y poder inferir que se trata de poros formados por láminas paralelas, lo que explica la manera en que resultaron las remociones.

Tabla 5.5 Resultados del análisis superficial del CAG sin tratar y el tratado con HCl e impregnado con FeSO₄.7H₂O

Surface Area		
	GAC sin tratar	CAG impregnado
BET Surface Area	583.7699 m ² /g	423.6183 m ² /g
Langmuir Surface Area:	792.3850 m ² /g	573.1369 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter	221.601 m ² /g	204.026 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores	323.2011 m ² /g	276.4270 m ² /g
Pore Volume		
Single point adsorption total pore volume of pores	0.621270 cm ³ /g	0.540930 cm ³ /g
Single point desorption total pore volume of pores	0.648221 cm ³ /g	0.557132 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores	0.487885 cm ³ /g	0.468295 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores	0.536579 cm ³ /g	0.501387 cm ³ /g
Pore Size		
Adsorption average pore width (4V/A by BET):	42.5695 Å	51.0771 Å
Desorption average pore width (4V/A by BET):	44.4162 Å	52.6070 Å
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A):	88.065 Å	91.811 Å
BJH Desorption average pore diameter (4V/A):	66.408 Å	72.552 Å

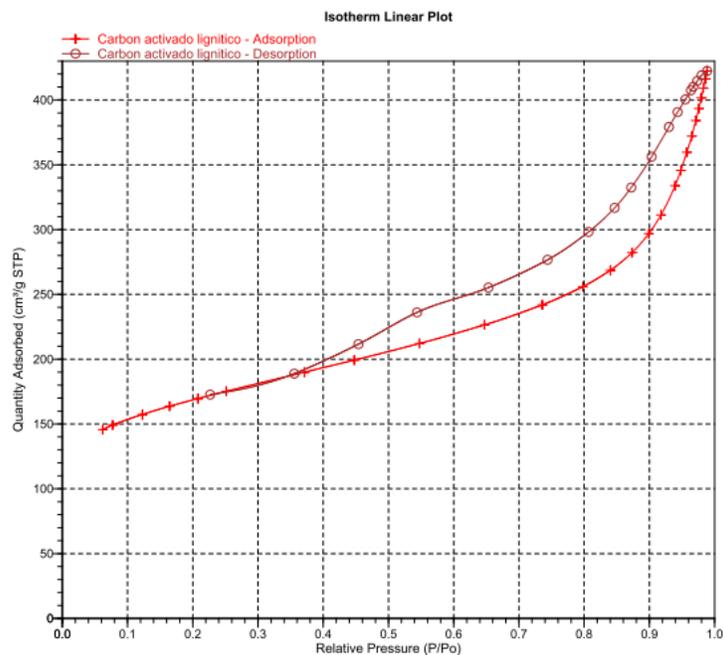


Figura 5.11. Isotherma de adsorción y desorción del carbón activado sin tratamiento.

En la Figura 5.12 es posible observar la manera que se distribuyeron los poros. Los poros fueron de aproximadamente 40 angstroms (Å) son los que predominaron en la superficie, ubicándose en el intervalo de las estructuras mesoporosas.

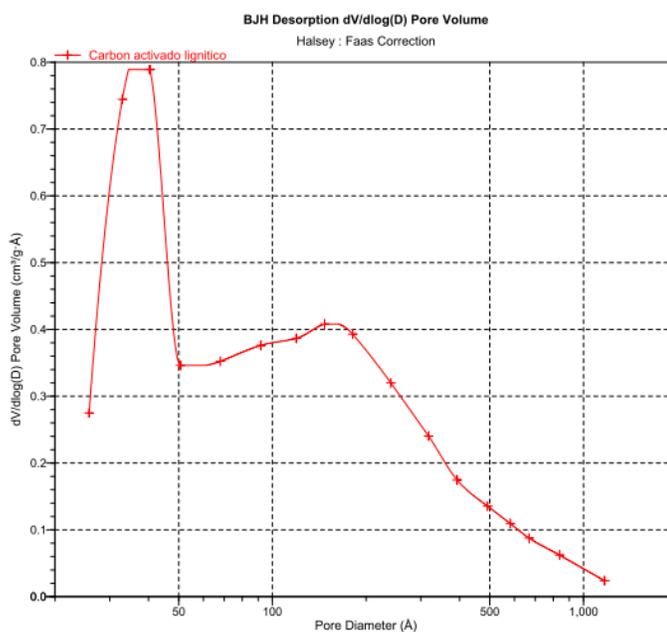


Figura 5.12: Distribución de poros del carbón activado sin tratamiento.

A diferencia del carbón activado sin ningún tratamiento en la muestra que fue sometida a un lavado con HCl y a la posterior impregnación con sulfato ferroso, se puede observar en la Tabla 5.6 que el área específica disminuyó. Esta disminución puede atribuirse a la impregnación de partículas de hierro en su estructura.

Tabla 5.6.- Características del carbón activado + HCl + impregnación

Carbón activado + HCl+ impregnación	
Área Específica	409.2967 m ² /g
Volumen de poro	0.505811 cm ³ /g
Tamaño de poro	66.203 Å
Tamaño de la muestra	0.3936 g

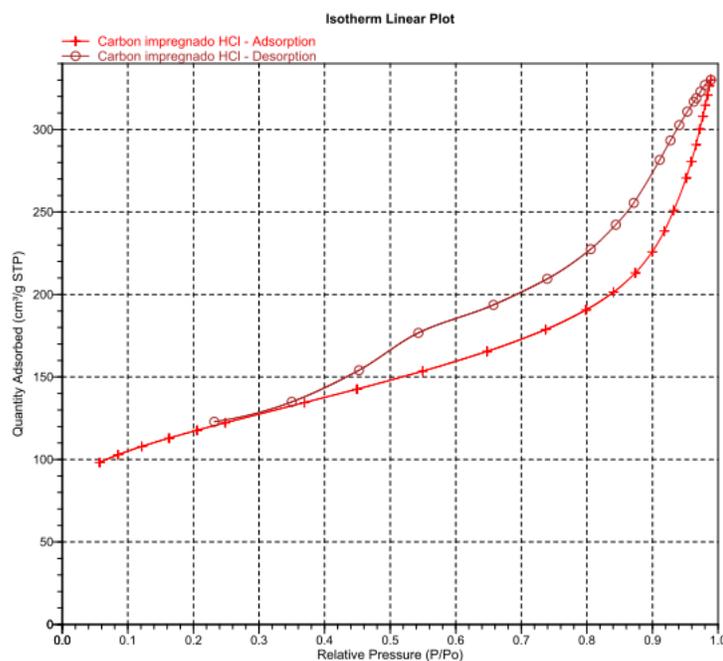


Figura 5.13. Isotherma de adsorción y desorción del carbón activado + HCl + impregnación

Las isothermas de adsorción y desorción se mantuvieron similares que en el carbón activado sin tratamiento. Sin embargo, en la distribución de poros (Figura 5.13) se observa que predominan los poros con un diámetro alrededor de, 200 angstrom (Å). Este incremento puede deberse a que el tratamiento con HCl limpia la estructura porosa, dejando una mayor cantidad de poros disponibles.

También se evaluó de qué manera afectaba el tipo de impregnación en la estructura porosa. Si bien los resultados de remoción de DQO y color son muy similares, en las Tablas 5.7 y 5.8 es posible observar que el carbón que fue sometido a una impregnación sucesiva tiene un área específica mayor, por el contrario, el carbón con impregnación normal tiene una menor área específica.

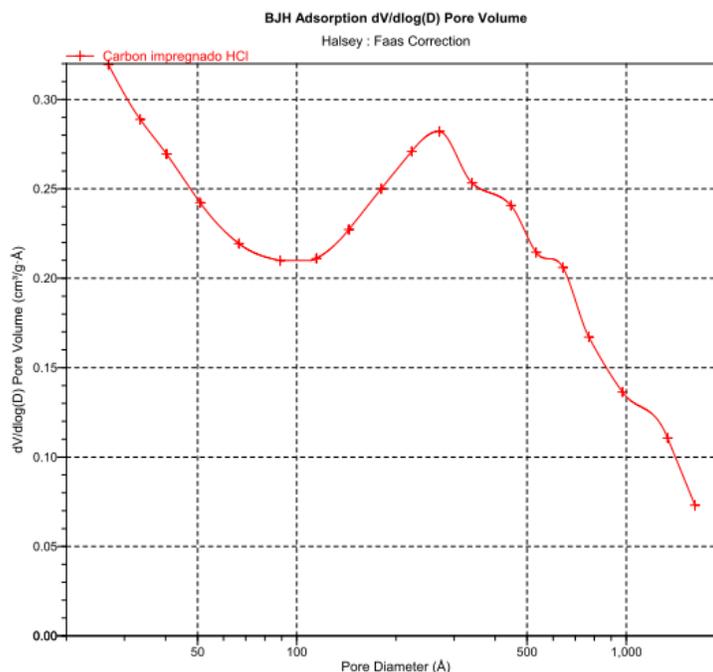


Figura 5.14.- Distribución de poros del carbón activado + HCl + impregnación

Esta diferencia de área puede explicar de manera indirecta que la impregnación sucesiva logra una menor impregnación que la impregnación normal.

Tabla 5.7 Características del carbón activado con impregnación Normal

Carbón activado impregnado normal sulfato	
Área Específica	420.6166 m ² /g
Volumen de poro	0.468295 cm ³ /g
Tamaño de poro	72.552 Å
Tamaño de la muestra	0.2028 g

Tabla 5.8: Características del carbón activado con impregnación Sucesiva

Carbón activado impregnado sucesivo sulfato	
Área Específica	506.6866 m ² /g
Volumen de poro	0.488774 cm ³ /g
Tamaño de poro	67.198 Å
Tamaño de la muestra	0.2919 g

Finalmente en la tabla 5.20 se presenta en forma resumida, los valores finales más importantes.

Tabla 5.9: Resultados del análisis superficial del CAG sin tratar y el tratado con HCl e impregnado con FeSO₄.7H₂O

Surface Area		
	GAC sin tratar	CAG impregnado
BET Surface Area	583.7699 m ² /g	423.6183 m ² /g
Langmuir Surface Area:	792.3850 m ² /g	573.1369 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter	221.601 m ² /g	204.026 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores	323.2011 m ² /g	276.4270 m ² /g
Pore Volume		
Single point adsorption total pore volume of pores	0.621270 cm ³ /g	0.540930 cm ³ /g
Single point desorption total pore volume of pores	0.648221 cm ³ /g	0.557132 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores	0.487885 cm ³ /g	0.468295 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores	0.536579 cm ³ /g	0.501387 cm ³ /g
Pore Size		
Adsorption average pore width (4V/A by BET):	42.5695 Å	51.0771 Å
Desorption average pore width (4V/A by BET):	44.4162 Å	52.6070 Å
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A):	88.065 Å	91.811 Å
BJH Desorption average pore diameter (4V/A):	66.408 Å	72.552 Å

En la figura 5.15 se representan los análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) del CAG. La figura 5a representa el CAG sin impregnar y la figura 5b, es el CAG impregnado. En el círculo rojo se marca la superficie impregnada, donde se observan los gránulos pequeños que corresponden al Fe²⁺ que está depositado, esta fotografía pertenece a la impregnación con FeSO₄.7H₂O al CAG tratado con HCl y H₂O caliente.

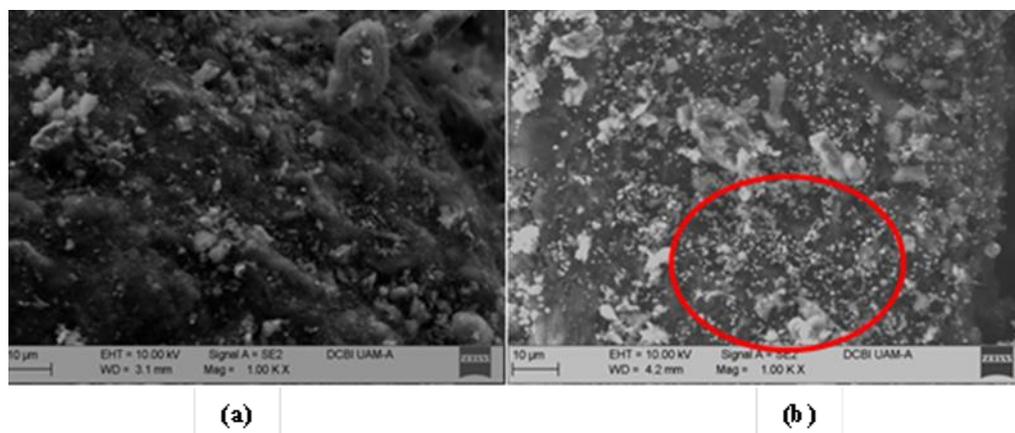


Figura 5.15. Análisis superficial del CAG tratado con HCl y con dosis de 6.4 mg/L de H₂O₂. (a). CAG sin impregnar. (b) Impregnado con FeSO₄.7H₂O, los gránulos pequeños corresponden a la impregnación

5.8. Análisis Estadístico

5.8.1 Determinación del mejor carbón

Se realizó el análisis estadístico basado en un ANOVA en el cual se obtuvo la siguiente

Tabla 5.10.

Tabla 5.10: Resultados del análisis de Varianza para eficiencia de DQO en función del tipo de carbón y tratamientos ácidos (ANOVA)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos principales					
A:carbón	33891,2	1	33891,2	328,64	0,0000
B:tratamiento	8057,85	4	2014,46	19,53	0,0000
Residuos	3093,79	30	103,126		
Total (corregido)	46964,3	39			

Se puede observar que los valores-P son menores que 0.5 por tanto se tiene un efecto estadísticamente significativo de las variables sobre el % de remoción de DQO.

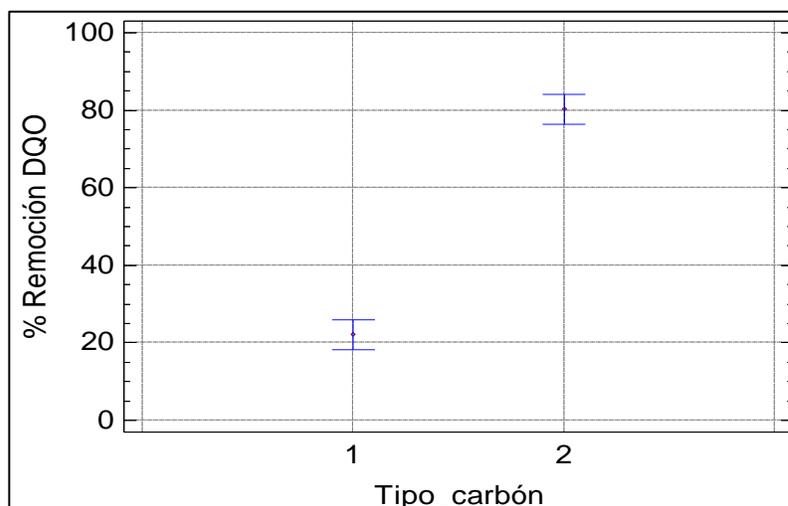


Figura 5.16: Remoción promedio de DQO en función del tipo de carbón

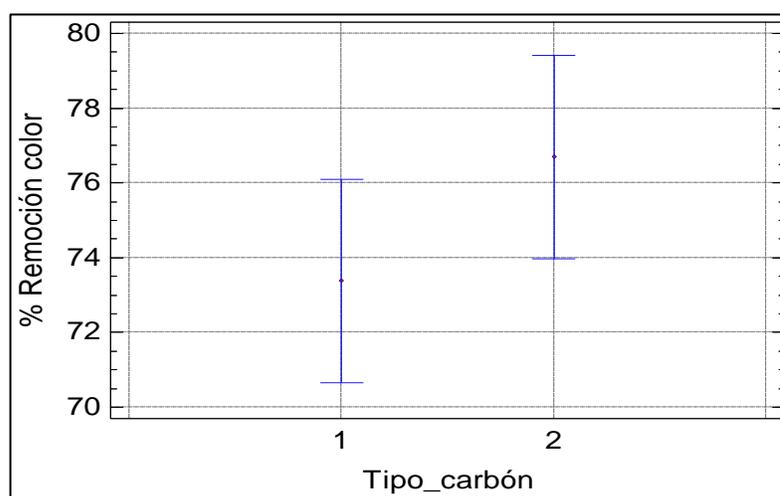


Figura 5.17: Remoción de color en función del tipo de carbón

Tabla 5.11: Resultados de las pruebas de Rangos múltiples para el % de remoción de DQO en función del tipo de carbón.

Carbón	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos	
1	20	22,0874	2,27075	X	
2	20	80,3036	2,27075		X

También se obtuvo la gráfica de medias en las cuales el carbón 1 es el carbón microporoso y el carbón 2 es el mesoporoso. La Figura 5.16 y 5.17 muestran

claramente la mayor remoción de DQO y Color por parte del carbón mesoporoso. Esta afirmación se confirma con la Tabla 5.11 de prueba de rangos múltiples la cual nos indica que existe una diferencia significativa entre un carbón y otro, siendo el mejor el carbón mesoporoso.

5.8.2 Determinación del tratamiento ácido

Se confirmó estadísticamente que el carbón mesoporoso es el más eficiente se realizó el análisis de tratamientos con ácidos

Para este análisis se le asignó un número a cada tratamiento, en la Tabla 5.12 se presenta la codificación utilizada.

Tabla 5.12: Codificación usada para el análisis estadístico (tipo de tratamiento)

	1
	2
	3
	4
	5

En las Figuras 5.18 y 5.19 se puede observar que el carbón sin ningún tratamiento (código 5) es el que obtiene el desempeño más pobre en la remoción de la DQO y el Color. En la Tabla 5.13 se muestra la prueba de Rangos Múltiples y confirma que entre los tratamientos 1, 2, 3 y 4 no existen diferencias significativas, por lo que es posible usar un carbón con cualesquiera de esos tratamientos.

Tabla 5.13. Resultados de las Pruebas de Rangos Múltiples para la remoción de DQO en función del tratamiento.

Tratamiento	Casos	Media	Grupos Homogéneos	
5	4	49,0217	X	
2	4	83,587		X
3	4	84,9764		X
4	4	90,7065		X
1	4	93,2265		X

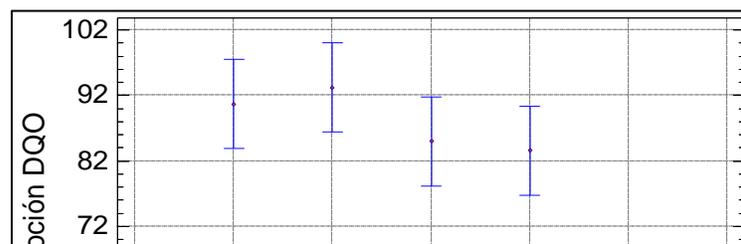


Figura 5.18: Remoción de la DQO en función del tipo de tratamiento

En el caso de los carbones mesoporosos, los tratados con HCl y HNO₃ así como el carbón con únicamente la impregnación sin ningún tratamiento de ácidos fueron los que destacaron con eficiencias por encima del 85% de remoción de DQO y color.

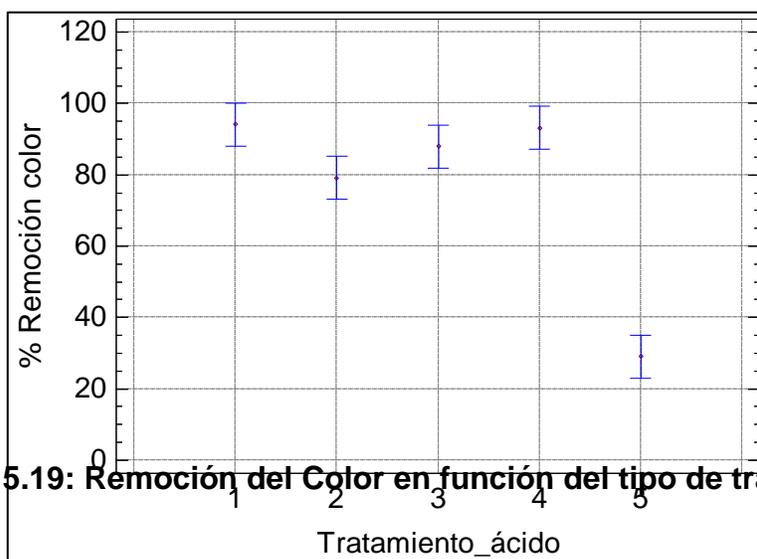


Figura 5.19: Remoción del Color en función del tipo de tratamiento

5.8.3 Determinación del precursor de hierro

Se obtuvo la Tabla 5.15 con los resultados del ANOVA. Para efectos del análisis se asignó una codificación la cual se presenta en la siguiente Tabla 5.14.

Tabla 5.14: Codificación usada para el análisis estadístico (tipo de precursor).

Descripción	Código
Cloruro Ferroso	1

Sulfato Ferroso

2

Tabla 5.15: Resultados del Análisis de la Varianza para eficiencia de la DQO en función del tipo de precursor y tratamientos ácidos (ANOVA)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos principales					
A:Tipo_precursor	495,166	1	495,166	1612,80	0,0000
B:Tratamiento_acidos	956,378	3	318,793	1038,34	0,0000
Residuos	2,45617	8	0,307022		
Total (corregido)	1765,0	15			

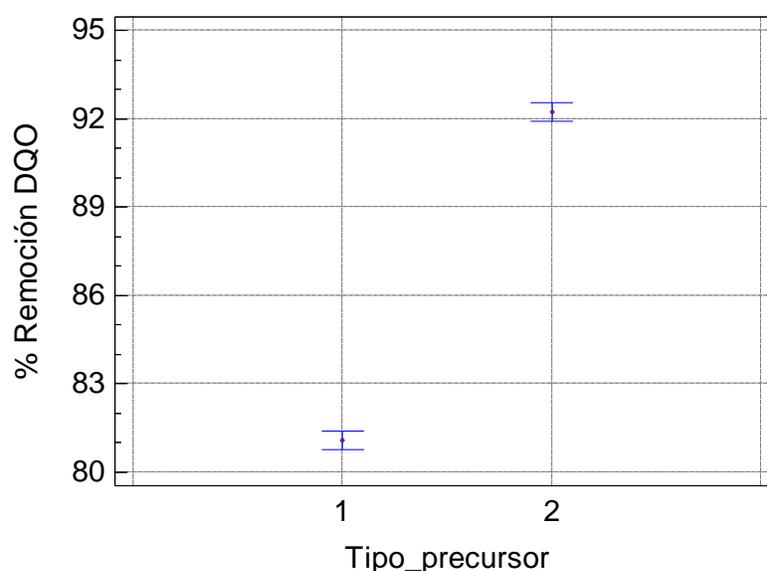


Figura 5.20: Remoción de la DQO en función del tipo de precursor

En la Figura 5.20 se observa que el sulfato ferroso obtuvo las mejores eficiencias de remoción de DQO con respecto al cloruro ferroso.

5.8.4 Determinación del tipo de impregnación

Se realizó el análisis estadístico y se obtuvieron los resultados del análisis de varianza los cuales se presentan en la Tabla 5.16. Para efectos del análisis se asignó una codificación la cual se presenta en la siguiente Tabla 6.7.

Tabla 5.16: Codificación usada para el análisis estadístico (tipo de impregnación).

Descripción	Código
Impregnación húmeda incipiente normal	1
Impregnación húmeda incipiente sucesiva	2

Se observa que la Tabla 5.17 (ANOVA) indica que existe un efecto estadísticamente significativo en las variables tipo de impregnación, tipo de precursor y su interacción. En la Tabla 5.18 se presentan los resultados de la prueba de rangos múltiples, que nos indica que existe una diferencia significativa a favor del tipo de impregnación normal.

Tabla 5.17: Resultados del Análisis de Varianza para eficiencia de la DQO en función del tipo de impregnación (ANOVA)

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos principales					
A:Tipo_Impregnacion	271,942	1	271,942	13,30	0,0026
B:Tipo_precursor	1505,41	1	1505,41	73,62	0,0000
C:Tratamiento_acidos	22,8408	2	11,4204	0,56	0,5843
Residuos	286,288	14	20,4491		
Total (corregido)	2352,25	23			

Tabla 5.18: Resultados de las Pruebas de Rangos múltiples para la remoción de DQO en función del tipo de impregnación.

Tipo Impregnación	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos	
1	12	85,944	1,30541	X	
2	12	92,677	1,30541		X

Esta afirmación se confirma con las Figura 5.21 y 5.22, las cuales muestran las claras diferencias entre un tipo de impregnación y otro en las remociones de DQO y color. Por tanto, la impregnación húmeda incipiente sucesiva, no afecta de manera positiva al porcentaje de remoción de DQO y Color, siendo mejor el uso de la impregnación húmeda incipiente normal.

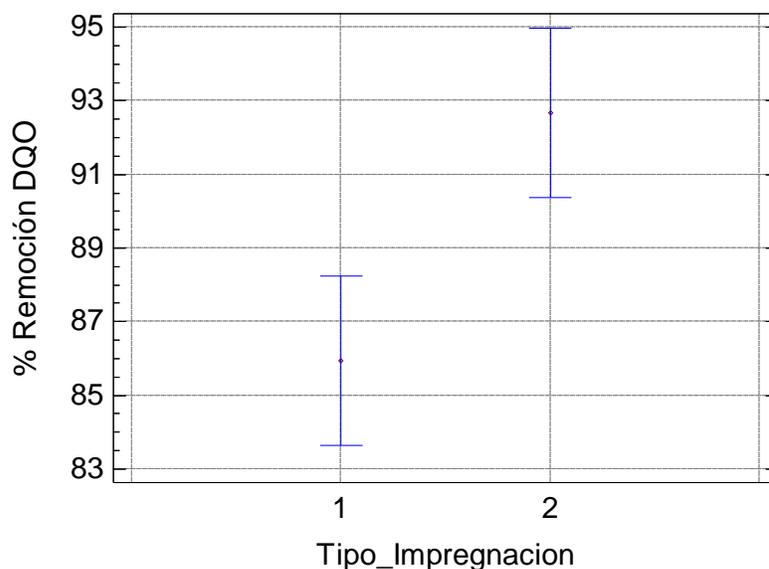


Figura 5.21: Remoción de la DQO en función del tipo del tipo de impregnación

Medias y 95,0% de Fisher LSD

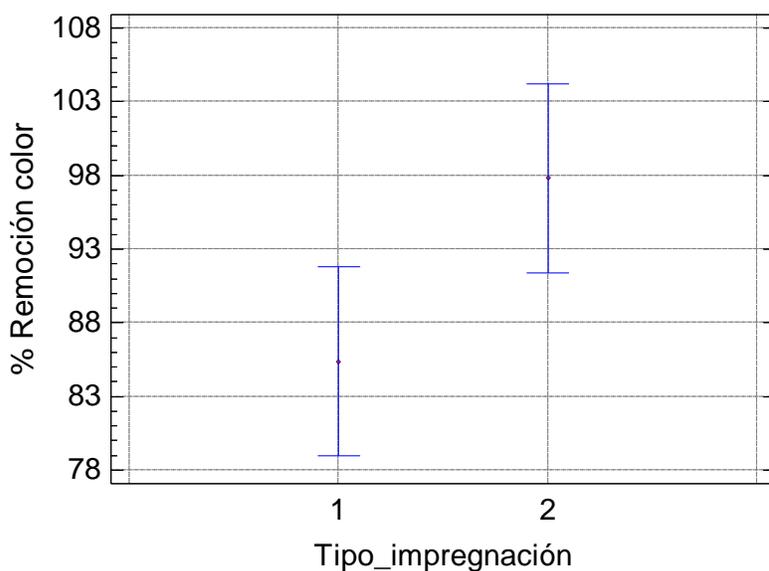


Figura 5.22: Remoción del Color en función del tipo del tipo de impregnación

5.8.5 Determinación del pH óptimo durante la impregnación

El análisis estadístico que se realizó para el pH óptimo durante la impregnación arrojó que no existen diferencias significativas en los porcentajes de remoción de DQO y color como se observa en la Tabla 5.20

Tabla 5.19: Resultados del Análisis de Varianza para eficiencia de la DQO en función del pH durante impregnación (ANOVA)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	15,6441	4	3,91103	8,49	0,0187
Intra grupos	2,30245	5	0,46049		
Total (Corr.)	17,9466	9			

Tabla 5.20: Resultados de las Pruebas de Rangos múltiples para la remoción de DQO en función del pH durante la impregnación.

pH	Casos	Media	Grupos Homogéneos	
2	3	88,5398	X	
4	3	90,177	X	X
6	3	91,2832	X	X
8	3	91,6372	X	X
10	3	91,9912		X

Medias y 95,0% de Fisher LSD

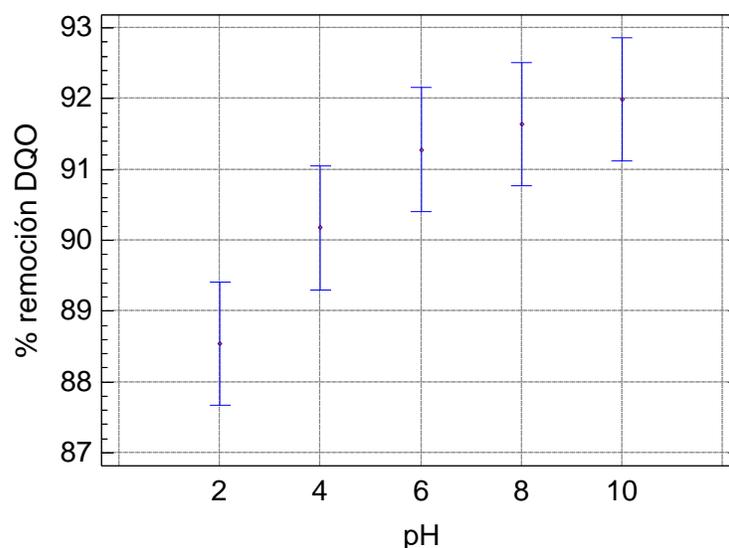


Figura 5.23. Remoción promedio de la DQO en función del pH en la impregnación

Estadísticamente se observa en que no existe diferencia significativa entre los pH 4, 6, 8 y 10 como se observa en la Figura 5.23.y la Tabla 5.20. Es importante destacar en este punto que es prudente la limpieza del carbón con HCl para la eliminación de impurezas que pueden afectar la adsorción del precursor, como en este caso el

Fe_2SO_4 . No conviene el uso de HNO_3 ni la mezcla $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ya que el nítrico tiende a oxidar la superficie generando óxidos y puede oxidar el Fe II a Fe III. Tampoco conviene trabajar a pH en la región básica ya que se puede llegar al P_s del hierro precipitándolo sobre la superficie.

5.8.6 Tratamiento para estabilización

En la Figura 5.24 se observa que existe diferencia significativa y que las mejores eficiencias de remoción de DQO se obtienen cuando no se utilizó el tratamiento térmico.

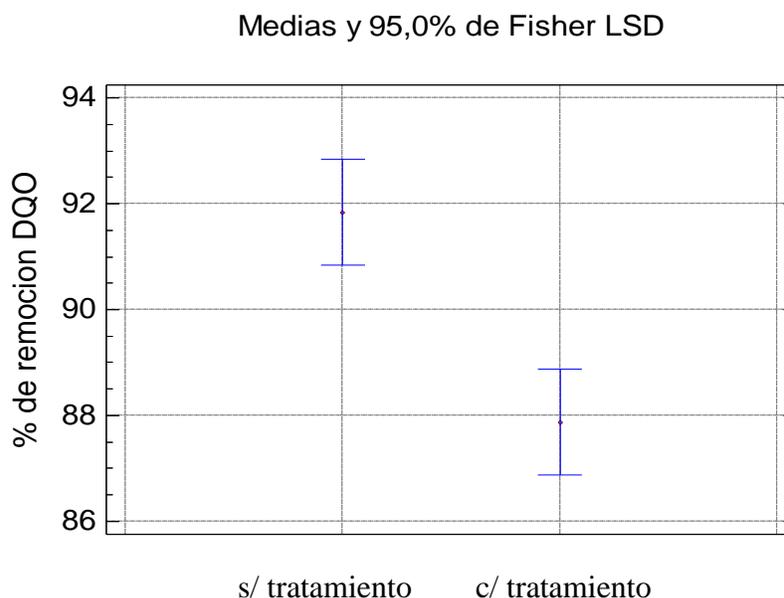


Figura 5.24: Medias del porcentaje de remoción de la DQO en función del tratamiento térmico

5.8.7 Determinación de dosis de H_2O_2

En la Tabla 5.21 se obtuvieron 12 casos, los grupos homogéneos arrojaron que las dosis óptimas fueron 6.4 mg/L y 9.6 mg/L, para efectos de ahorro de reactivos se eligió la dosis de 6.4 mg/L.

Tabla 5.21: Pruebas de Rangos Múltiple para porcentaje de remoción de color considerando la dosis de H₂O₂.

Dosis H ₂ O ₂	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos	
3.2 mg/L	12	76.4	0.617979	X	
9.6 mg/L	12	80.441 7	0.617979		X
6.4 mg/L	12	80.875 0	0.617979		X

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

- Después de analizar todas las variables que se plantearon, es importante destacar que, para efectos del tratamiento de los CAG, el carbón lignítico brindó una buena estabilidad química superficial por las propiedades de adsorción que presenta en cuanto a la reacción del Fenton Heterogéneo.
- El carbón mesoporoso brinda una mejor estabilidad química superficial por lo que sus propiedades de adsorción se pueden aprovechar de mejor manera que el carbón microporoso.
- El pH de 7 para la impregnación de Fe^{2+} en la superficie del carbón activado fue el óptimo, ya que con este pH el proceso Fenton Heterogéneo fue el más eficiente para la remoción de la DQO y el color en los lixiviados.
- Los ácidos como pre-tratamientos influyeron de manera positiva en la eficiencia de remoción, particularmente el HCl presentó las mejores eficiencias que los demás tratamientos, ya que no presenta la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , como el caso de HNO_3 y la mezcla de ácidos. Con respecto a las sales, tanto el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como el $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ presentaron eficiencias arriba del 80%, lo que hace suponer que la química superficial del carbón influyó en la oxidación del hierro (+3 a +2) y la velocidad de reacción fue muy similar en la formación de radicales $\text{OH}\bullet$.
- La impregnación húmeda incipiente normal y la sucesiva tuvieron buenas remociones, sin embargo, la sucesiva implica un mayor gasto energético por lo que resulta mejor la impregnación húmeda incipiente (la impregnación sucesiva consiguió impregnar menos área del carbón activado).
- Para la estabilización el carbón tratado mediante liofilización sin usar el tratamiento térmico fue fundamental ya que no hubo deterioro de la superficie del carbón tratado ni alteración del Fe^{2+} lo que generó que la superficie del carbón tratado fuera eficiente para el proceso Fenton Heterogéneo.

-
- Mediante el análisis estadístico se logró una buena certidumbre de la selección de la dosis de H_2O_2 para el tratamiento por Fenton Heterogéneo del lixiviado, asimismo el mejor tratamiento ácido del CAG.
 - La química superficial del carbón juega un papel importante para la formación de radicales OH^\bullet
 - El proceso Fenton Heterogéneo es cíclico por lo que la formación de radicales es continua.

RECOMENDACIONES

El Fenton Heterogéneo resultó ser un proceso muy versátil y eficiente, pero es importante para futuras investigaciones estudiar con más detalle la regeneración del carbón para que pueda ser usado durante más ciclos y resulte más económico con respecto al Fenton tradicional.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

Adeola A. O., Amusat T. H., Peijun L., (2011). Toxicity of Leachates from the Aba-Eku Landfill Leachate Lagoon, Ibadan, South-Western Nigeria. "Advances in Applied Science Research", 2(2), 450-460.

Aguilar, I. Y., Briceño, N. O. and Diaz, J. D. J. (2010). Preparation of iron and cobalt catalysts supported on carbon aerogels. "Revista Colombiana de Química", 39(1), 141-152.

Albers, P., Pietsch, J. and Parker, S. F. (2001). Poisoning and deactivation of palladium catalysts. "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical", 173(1), 275-286.

Alcántara I.I., Buenrostro O., Carrillo A., 2005. Geological Characterization and Environmental Implications of the Placement of the Morelia Dump, Michoacán, Central Mexico, "Journal Air Waste Management Association" 55(6), 755-764.

Aleksic M., Kusic H., Koprivanac N., Leszczynska D., Bozic A. (2010). Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water - The application of zeolite assisted AOPs. "Desalination", 257(1-3), 22-29.

Amokrane A., Comel C., Veron J. (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. "Water Research", 31(11), 2775-2782.

An, N., Zhang, W., Yuan, X., Pan, B., Liu, G., Jia, M. Zhang, W. (2012). Catalytic oxidation of formaldehyde over different silica supported platinum catalysts. "Chemical Engineering Journal", 215, 1-6.

Anfrus A., Montes-Moán M., González-Olmos R., y Martin M. (2013). H₂O₂-based oxidation processes for the regeneration of activated carbons saturated with volatile organic compounds of different polarity. "Chemosphere", 1(91), 48-54.

Armijo C., Taboada P., Aguilar Q., Ojeda B. (2010). Solid Waste Generation and Composition in Mexico: A Comparison between Rural and Urban Communities. "Journal of Environmental Science and Engineering" 4(11), 71-78.

Aziz H., A., Assari, A. S., Faridah, A., Mohd N. A. (2007). The use of alum, ferric chloride and ferrous sulphate as coagulants in removing suspended solid, colour and COD from semi-aerobic landfill leachate at controlled pH. "Waste Management Research"; 25(6), 556-565.

Bach A., Semiath R. (2011). The role of activated carbon as a catalyst in GAC/iron oxide/H₂O₂ oxidation process. "Desalination". 57-63.

Banković, P., Milutinović-Nikolić, A., Mojović, Z., Jović-Jovičić, N., Žunić, M., Dondur, V. and Jovanović, D. (2012). Al, Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. "Applied Clay Science", 58, 73-78.

Baris C., Bulent M., Bulent I. (2005). Landfill leachate management in Istanbul: Applications and alternatives. "Chemosphere", 59(6), 819 -829.

Barkauskas J., Dervintyl M. (2004). An investigation of the functional groups on the surface of activated carbon. "Journal of Serbia of Chemical Society", 69, 363 – 375.

Barroso A. R. (2010). Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, España.

Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M. (2012). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. "Chemical Engineering Journal". 219, 499-511.

Bódalo A., Hidalgo A., Gómez M., Murcia M., Marín V. (2007). Tecnologías de tratamiento de lixiviados de vertedero (I), "Ingeniería Química" 451(1), 142-149.

Buenrostro O., Alfaro R., Israde I., Márquez L. (2011). Volume and Toxic Composition of Leachate from an Open Dump. "Journal of Environmental Science and Engineering", 5(1), 1131-1140.

Cañizares, P., Louhichi, B., Gadri, A., Nasr, B., Paz, R., Rodrigo, M. A. (2007). Electrochemical treatment of the pollutants generated in an ink-manufacturing process. "Journal of Hazardous Materials", 146(3), 552–557.

Cássia-Toledo L., Bernárdes A., Augusti R., y Montero L. (2003). Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. Chemosphere, 50, 1049-1054.

Chan, L. S., Cheung, W. H., & McKay, G. (2008). Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon. "Desalination", 218(1), 304-312.

Chen, N., Zhang, Z., Feng, C., Li, M., Zhu, D., Sugiura, N. (2011). Studies on fluoride adsorption of iron-impregnated granular ceramics from aqueous solution. "Materials Chemistry and Physics", 125(1), 293-298.

Chiu, C. A., Hristovski, K., Huling, S., Westerhoff, P. (2012). In-situ regeneration of saturated granular activated carbon by an iron oxide nanocatalyst. "Water research", 47, 1596-1603.

Costa R., Moura F., Oliveira P., Magalhaes F., Ardisson J., Lago R. (2010). Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI). "Chemosphere", 78(9) 1116-1120.

Daud N., Hameed B. (2011). Acid Red 1 dye decolorization by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/kaolin catalyst. "Desalination", 269(1-3), 291-293.

Deliyanni E., Bandosz T. (2011). Importance of carbon surface chemistry in development of iron-carbon. "Journal of Hazardous Materials", 186(1), 667-674.

Depsci T. (2012). Comparison of activated carbon and iron impregnated activated carbon derived. "Chemical Engineering Journal". 181-182(1), 467-478.

Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., Turek, T. (2009). Heterogeneous catalysis and solid catalysts. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

- Do M. H., Phan N., Nguyen T., Suong T., Nguyen V., Trang T., Phuong T. (2011). Activated carbon/Fe₃O₄ nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide. "Chemosphere", 85(8), 1269-1276.
- Domínguez, C. M., Ocón, P., Quintanilla, A., Casas, J. A., Rodríguez, J. J. (2014). Graphite and carbon black materials as catalysts for wet peroxide oxidation. "Applied Catalysis B: Environmental", 144, 599-606.
- Droppelmann C. V., Oettinger M. (2009) Tratamiento en Lodo Activado del Lixiviado de un Relleno Sanitario. "Información tecnológica online", 20(1), 11-19.
- Duarte F., Hodar-Maldonado F., Madeira L. M. (2011). Influence of the characteristics of carbon materials on their behaviour as heterogeneous Fenton catalysts for the elimination of the azo dye Orange II from aqueous solutions. "Applied Catalysis B: Environmental", 103(1-2)109-115.
- Dükkancia M., Gunduz G., Yilmaz S., Prihodko R. V. (2010). Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. "Journal of Hazardous Materials", 181(1-3), 343 -350.
- Durán-Moreno A., Hernández-Parra J., Roth-Carranza C., Durán-de-Bazúa C., Frontana-Urbe A., Ramírez-Zamora R. (2003). Tratamiento de aguas residuales mixtas e industriales utilizando el reactivo de Fenton electrogenerado. "Tecnología, Ciencia y Educación". 18(1), 10-15.
- Faraldos M. (2003). Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales, Editorial CSIC, Madrid
- Flores Y., Flores R., Gallegos A. (2008). Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/H₂O₂. "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical", 28(1), 184-191.
- Fontecha M., Álvarez M., Carrasco M., López M., Moreno C. (2011). Heterogeneous and homogeneous Fenton processes using activated carbon for the removal of the herbicide amitrole from water. "Applied Catalysis B: Environmental", 101(3), 425-430.
- Forzatti, P., Lietti, L. (1999). Catalyst deactivation. Catalysis today, 52(2), 165-181.
- Gabska D., Wolski K., (2011). Use of Turfgrasses in Landfill Leachate Treatment, "Journal of environmental studies", 20(5), 1161-1165.
- Gajski G., Orescanin V., Garaj V. (2011). Chemical composition and genotoxicity assessment of sanitary landfill leachate from Rovinj, Croatia. "Ecotoxicology and Environmental Safety" , 78, 253-259.
- Galeano L. A., Vicente M. A., 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. "Chemical Engineering Journal", 178(1), 146-153.
- Gan, P. P., Li, S. F. Y. (2013). Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process. "Chemical Engineering Journal", 229 (2013), 351–363.

- Garrido-Ramírez, E. G., Theng, B. K. G., Mora, M. L. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—a review. *Applied Clay Science*, 47(3), 182-192
- Gau S. H., Chang F. S. (1996). Improved Fenton method to remove recalcitrant organics in landfill leachate. *Water Science Technology*, 34(7-8), 455-462.
- Gil, A., Korili, S. A., Trujillano, R., Vicente, M. A. (2011). A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Applied Clay Science*, 53(2), 97-105.
- Glaze W., Kang J., Douglas H. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone science engineering*, 9(1), 335-352.
- Goi A., Veressinina, Trapido M. (2010) Fenton Process for Landfill Leachate Treatment: Evaluation of Biodegradability and Toxicity. *Journal of Environmental Engineering*, 136(1), 46-53.
- González-Olmos, R., Holzer, F., Kopinke, F. D., Georgi, A. (2011). Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 398(1), 44-53.
- Haber, J., Block, J. H., Delmon, B. (1995). Manual of methods and procedures for catalyst characterization. *Pure and applied chemistry*, 67, 1257-1257.
- Hao, X., Quach, L., Korah, J., Spieker, W. A., Regalbuto, J. R. (2004). The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 219(1), 97-107.
- Hassan H., Hameed B. H. (2011). Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 912-918.
- Heng A., Nikraz H., Tse Y. (2010). Influence of Waste Age on Landfill Leachate Quality. *International Journal of Environmental Science and Development*. 1(4), 347-350.
- Hornig, R. S., Tseng, I. (2008). Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under H₂O₂/UV oxidation. *J Hazard Mater*, 154, 366-372.
- Hristovski K., Westerhoff P., Moller T., Sylvester P. (2009). Effect of synthesis conditions on nano-iron (hydr)oxide impregnated granulated activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 146(2), 237-243.
- Hu X., Liu B., Deng Y., Chen H., Luo S., Sun C., Yang P., Yang S. (2011). Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental* 107(3-4), 274-283.
- Hui Zhang, Heung J. C., Chin-Pao H. (2005). Optimization of Fenton Process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1-3), 166-174.

Huling, S. G., Kan, E., Caldwell, C., Park, S. (2012). Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent granular activated carbon—A pilot study. “Journal of hazardous materials”, 205, 55-62.

Iurascu, B., Siminiceanu, I., Vione, D., Vicente, M. A., Gil, A. (2009). Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. “Water Research”, 43(5), 1313-1322.

INEGI 2010 población total (México cifras, entidad federativa Yucatán Municipio Mérida)

Ji F., Li C., Zhang J., Deng L. (2011). Efficient decolorization of dye pollutants with $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst. “Desalination”, 269(3), 284-290.

Jia, Y. F., Thomas, K. M. (2000). Adsorption of cadmium ions on oxygen surface sites in activated carbon. “Langmuir”, 16(3), 1114-1122.

Jiménez L., Alzaga R., Bayona J. (2002). Determination of organic contaminants in landfill leachates: a review. “International Journal of Environmental and Analytical Chemistry”, 82(7), 415-430.

Kang Y. W., Hwang K. Y. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. “Water Research”. 34(10), 2786–2790.

Karthikeyan, S., Titus, A., Gnanamani, A., Mandal, A. B., Sekaran, G. (2011). Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. “Desalination”, 281, 438-445.

Kim S. M., Gesissen S. U., Vogelpohl A. (1997). Landfill Leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. “Water Science and technology”, 35(4), 239-248.

Kim Y. K., Huh I. R. (1997). Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation. “Environmental Engineering Science”, 14(1), 73-79.

Kim J. S., Kim H. Y., Won C. H., Kim J. G. (2001). Treatment of leachate produced in stabilized landfills by coagulation and Fenton oxidation process. “Journal of the Chinese Institute of Chemical”. 32(5), 425–429.

Kjeldsen P., Barlaz M. A., Rooker A. P., Baun A., Ledin A., Christensen T. H. (2002). Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. “Critical Reviews in Environmental Science and Technology”, 32(4), 297-336.

Kondru, A. K., Kumar, P., Chand, S. (2009). Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Congo red) using modified Y zeolite as catalyst. Journal of hazardous materials, 166(1), 342-347.

Koumaki E. S., Mantziaras I.D., Katsiri A., Veliou E., Klini M., (2011). Treatment of landfill leachate by adsorption on powdered (PAC) and granular (GAC) activated carbon. Memorias de: Proceeding of the 12th international Conference on Environmental Science and Technology, Rodas, Grecia, A982-A989.

Kumar U., Kumar M., Chauhan R., Kumar P., Ramanathan Al. Subramanian V., (2008). Assessment of the impact of landfill on groundwater quality: A case study of the Pirana site in western India. “Environmental monitoring and assessment”, 141(1-3), 309 -321

- Kurniawan T. A., Lo W. H., Chan G., (2006). Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. "Journal of Hazardous Materials", 129(1-3), 80-100.
- Labhsetwar, N., Doggali, P., Rayalu, S., Yadav, R., Mistuhashi, T., Haneda, H. (2012). Ceramics in Environmental Catalysis: Applications and Possibilities. "Chinese Journal of Catalysis", 33(9), 1611-1621.
- Lázaro, M. J., Gálvez, M. E., Artal, S., Palacios, J. M., Moliner, R. (2007). Preparation of steam-activated carbons as catalyst supports. "Journal of analytical and applied pyrolysis", 78(2), 301-315.
- Laszlo, K., Podkoscielny, P. Dabrowski, A. (2003). Heterogeneity of polymer-based active carbons in adsorption of aqueous solutions of phenol and 2, 3, 4-trichlorophenol. "Langmuir", 19(13), 5287-5294.
- Lau I., Wang P. Fang H. (2001). Organic removal of anaerobically treated leachate by Fenton coagulation. "J. Environ. Eng". 7, 666-669.
- Lem, K. W., Curran, S. A., Sund, S., Gabriel, M. (2006). Encyclopedia of chemical processing. Marcel Dekker, NY.
- Li W., Zhou Q., Hua T., (2010). Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: A Review, "International Journal of Chemical Engineering", 2010, 2010.
- Liao Q., Sun J., Gao L. (2009). Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe₂O₃ catalysts. "Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects", 345(1-3), 95-100.
- López A., Pagano M., Volpe A. y Di Pinto A. (2003). Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate, "Chemosphere", 54(7), 1005-1010.
- Mahmud K. Hossani M.D. Ahmed S. (2011). Advanced landfill leachate treatment with least sludge production using modified Fenton process. "International journal of environmental sciences". 2(1), 259-270.
- Matejczyk M., Plaza G.A., Nalecz-Jawecki G., Ulfing K., Markowska-Szczupak A. (2011). Estimation of the environmental risk posed by landfills using chemical, microbiological and ecotoxicological testing of leachates. "Chemosphere", 82(1), 1017-1023.
- May A. (2010). Optimización del proceso de adsorción de un tratamiento de lixiviados Fenton-filtración –adsorción. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Yucatán.
- Méndez R., Novelo A., Coronado V., Castillo E. Sauri M. R. (2008) Remoción de materia orgánica y metales pesados de lixiviados por flotación con aire disuelto. "Ingeniería », 12(1), 13-19.
- Méndez R., Medina E., Quintal C., Castillo E., Sauri M. (2002) Tratamiento de lixiviados con carbón Activado. "Ingeniería", 6(3), 19-27
- Mohajerani M., Mehrvar M., Ein-Mozaffari F. (2009). An Overview of the Integration of Advanced Oxidation Technologies, "International Journal of Engineering", 3(2), 120-146.

Mohajeri S., Aziz H.A., Zahed M.A., Mohajeri L., Bashir M., Azis S. Q., Adlan M.N., Isa M.H.(2011). Multiple responses analysis and modeling of Fenton process for treatment of high strength landfill leachate. "Water Science & Technology", 64(8), 1652-1660.

Mondal P., Balomajumder C., Mohanty B. (2007). A laboratory study for the treatment of arsenic, iron, and manganese bearing ground water using Fe³⁺ impregnated activated carbon: Effects of shaking time, pH and temperature. "Journal of Hazardous Materials", 144(2), 420–426

Mondal P., Majumder C., Mohanty B. (2008). Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe³⁺ impregnated activated carbon. "Journal of Hazardous Materials", 150(3), 695–702.

Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., Maldonado-Hodar, F. J., Rivera-Utrilla, J. (1998). Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. "Carbon", 36(1), 145-151.

Munter, R. (2001). Advanced oxidation processes—current status and prospects. "Proc. Estonian Acad. Sci. Chem", 50(2), 59-80.

Munter R. (2010). Advanced Oxidation Processes: Current Status and Prospects, "ChemInform" 32(41), 59-80.

Navalon S., Alvaro M., Garcia H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. "Applied Catalysis B: Environmental", 99(2), 1-26.

Nguyen T., Phan N., Do M., Ngo K. (2011). Magnetic Fe₂MO₄ (M: Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. "Journal of Hazardous Materials", 185(2-3), 653-651.

Olivero J. T., Noguera K. M. (2010). Los rellenos sanitarios en Latinoamérica: Caso Colombiano. "Revista De La Academia Colombiana De Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales". 34(132), 347-356.

Oliveira, L. C., Silva, C. N., Yoshida, M. I., Lago, R. M. (2004). The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition. "Carbon", 42(11), 2279-2284.

Ortiz de la Plata G., Alfano O., Cassano A. (2010). Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst II: Reaction kinetics of the heterogeneous Fenton and photo-Fenton mechanisms. "Applied Catalysis B: Environmental", 95(2), 14-25.

Panda N., Sahoo H., Mohapatra S. (2011). Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ composite. "Journal of Hazardous Materials", 185(1), 359-365.

Pastor J., Hernández A. J. (2012). Heavy metals, salts and organic residues in old solid urban waste landfills and surface waters in their discharge areas: Determinants for restoring their impact. "Journal of Environmental Management", 95, S42-S49

Prihod'ko, R., Stolyarova, I., Gündüz, G., Taran, O., Yashnik, S., Parmon, V., Goncharuk, V. (2011). Fe-exchanged zeolites as materials for catalytic wet peroxide

oxidation. Degradation of Rodamine G dye. "Applied Catalysis B: Environmental", 104(1), 201-210.

Rey, A., Faraldos, M., Casas, J. A., Zazo, J. A., Bahamonde, A., Rodríguez, J. J. (2009). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: influence of iron precursor and activated carbon surface. "Applied Catalysis B: Environmental", 86(1), 69-77.

Rey Barroso, A. (2010). Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno. Tesis Doctoral.

Paredes, J. R., Ordóñez, S., Vega, A., & Díez, F. V. (2004). Catalytic combustion of methane over red mud-based catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 47(1), 37-45.

Perkowski J., Józwiak W., Kos L., Stajszczyk P. (2006). Application of Fenton's reagent in detergented detergent separation in highly concentrated water solutions. "FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe", 14(5), 114-119

Pirkanniemi, K., Sillanpää, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. "Chemosphere", 48(10), 1047-1060.

Pohontu C., Cretescu I., Secula M. S., Paduraru C., Tofan L., Macoveanu M. (2010). Integrated treatment of leachate from Municipal waste solid landfill. "Environmental Engineering and Management Journal", 9(1), 95-100.

Poyatos J. M., Muñoz M. M., Almecija M.C., Torres J. C., Hontoria E., Osorio F. (2010). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. "Water Air Soil Pollution", 205(1), 187-204.

Ramírez J. H., Maldonado F., Pérez A., Moreno C., Costa C., Madeira L. M. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. "Applied Catalysis B: Environmental", 75(3-4), 312-323.

Renou, S., Givaudan J. G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P. (2008). Landfill Leachate Treatment: Review and Opportunity, "Journal of Hazardous Materials" 150(3), 468-493.

Richards, R. (Ed.). (2006). Surface and nanomolecular catalysis. Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis.

Rivas F. J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O. (2005). Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process. "Journal of Hazardous Materials", 116(1-2), 95-102.

Robles M. F. (2005). Generación de biogás y lixiviados en los rellenos sanitarios. 1ª ed. Instituto Politécnico Nacional, México 108 p.

Romero A., Santos A., Vicente F. (2009). Chemical oxidation of 2,4-dimethylphenol in soil by heterogeneous Fenton process. "Journal of Hazardous Materials", 162(2-3), 785-790.

Sabahi E., Rahim S. A., Zuhairi W. Y., Nozaily F. A., Alshaebi F. (2009). The Characteristics of Leachate and Groundwater Pollution at Municipal Solid Waste

Landfill of Ibb City, Yemen. "American Journal of Environmental Sciences", 5(3), 256-266.

Schulte P., Bayer A., Kuhn F., Luy T., Volkmer M. (1995). H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the oxidation of hazardous wastes. "Ozone Science and Engineering", 17(2), 119–134.

Secretaria de ecología (2002), Alternativas de rellenos sanitarios- Guía de toma de decisión.

Seredych M., Badosz T. (2010). Adsorption of dibenzothiophenes on activated carbons with copper and iron deposited on their surfaces. "Fuel Processing Technology", 91(1), 693-701.

Shi, Z. L., Liu, F. M., y Yao, S. H. (2011). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe (III) oxide. "New Carbon Materials", 26(4), 299-306.

Shylesh, S., & Singh, A. P. (2006). Heterogenized vanadyl cations over modified silica surfaces: A comprehensive understanding toward the structural property and catalytic activity difference over mesoporous and amorphous silica supports. Journal of Catalysis, 244(1), 52-64.

Soon A.N., Hameed B.H. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. "Desalination", 269(1-3), 1-16.

Sashkina, K. A., Parkhomchuk, E. V., Rudina, N. A., Parmon, V. N. (2013). The role of zeolite Fe-ZSM-5 porous structure for heterogeneous Fenton catalyst activity and stability. "Microporous and Mesoporous Materials". 189(1), 181-188.

Sormunen K., Ettala M., Rintala J. (2008). Internal leachate quality in a municipal solid waste landfill: Vertical, horizontal and temporal variation and impacts of leachate recirculation. "Journal of Hazardous Materials", 160(2-3), 601-607.

Stasinakis A. S. (2008). Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – a mini review. "Global NEST Journal", 10(3), 376-385.

Sun S., Lemley A.T. (2011). P-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways. "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical", 349(1), 71-79.

Sushil, S., Batra, V. S. (2008). Catalytic applications of red mud, an aluminum industry waste: A review. "Applied Catalysis B: Environmental", 81(1), 64-77.

Takaoka, M., Yokokawa, H., Takeda, N. (2007). The effect of treatment of activated carbon by H₂O₂ or HNO₃ on the decomposition of pentachlorobenzene. "Applied Catalysis B: Environmental", 74(3), 179-186.

Taran, O. P., Yashnik, S. A., Ayusheev, A. B., Piskun, A. S., Prihod'ko, R. V., Ismagilov, Z. R., Vladislav, V. and Parmon, V. N. (2013). Cu-containing MFI zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of formic acid as model organic contaminant. "Applied Catalysis B: Environmental" 140, 506-515.

Tatsi, A. A., Zouboulis, A. I., Matis K. A., Samaras P. (2003). Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates, "Chemosphere", 53(7), 737-744.

Tian S. H., Tu Y., Chen D., Chen X., Xiong Y. (2011). Degradation of Acid Orange II at neutral pH using $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ as a heterogeneous Fenton-like catalyst. "Chemical Engineering Journal", 169(1-3), 31-37.

Trujillo D., Font X. Sánchez A. (2006). Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes. "Journal of Hazardous Materials", 138 (1), 201-204.

Vedrenne M., Vazquez R., Prato D., Frontana A., Ibanez J. (2012). Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation-flocculation/photo Fenton treatment. "Journal of Hazardous Materials", 205(1), 208 - 215.

Vega, E., Lemus, J., Anfruns, A., Gonzalez-Olmos, R., Palomar, J., Martin, M. J. (2013). Adsorption of volatile sulphur compounds onto modified activated carbons: effect of oxygen functional groups. "Journal of hazardous materials".

Visvanathan C., Trankler J., Gongming Z., (2004). State of the Art Review: Landfill Leachate Treatment. "Published jointly by Environmental Engineering and Management School of Environment, Resources and Development Asian Institute of Technology" Proyecto.

Wang, S., Ang, H. M., Tade, M. O. (2008). Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. "Chemosphere", 72(11), 1621-1635.

Wang J. L., Xu L. J. (2012). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. "Critical Reviews in Environmental Science and Technology", 42(2), 251-325.

Warith M. y Sharma R. (1998). Technical review of methods to enhance biological degradation in sanitary landfills. "Water Qual. Res. J. Can". 3, 417-437

Wiszniewski J., Robert D., Surmacz J., Miksch K., Weber J. V. (2006). Landfill leachate treatment methods: A review. "Environmental chemistry letters", 4(1), 51-61.

Xu L., Wang J. (2011). A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. "Journal of Hazardous Materials", 186(1), 256 - 264.

Yan J., Tang H., Lin Z., Anjum M., Zhu L. (2011). Efficient degradation of organic pollutants with ferrous hydroxide colloids as heterogeneous Fenton-like activator of hydrogen peroxide. "Chemosphere", 87(2), 111-117.

Yang S., He H., Wu D., Chen D., Liang X., Qin Z., Fan M., Zhu J., Yuan P. (2009). Decolorization of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using $\text{Fe}_3\text{xTi}_x\text{O}_4$ at neutral pH values. "Applied Catalysis B: Environmental", 89(3-4), 527-535.

Yilmaz T., Aygun A., Berkay A., Nas B. (2010). Removal of COD and color from young municipal landfill leachate by Fenton process. "Environmental Technology", 31(14), 1635-1640.

Yin, C. Y., Aroua, M. K., Daud, W. M. A. W. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. "Separation and Purification Technology", 52(3), 403-415.

Yoo H. C., Cho S. H. Ko S. O. (2001). Modification of coagulation and Fenton oxidation processes for cost-effective leachate treatment. "J. Environ. Sci. Heal." A36, 39-48.

Yoon J., Cho S., Cho Y., Kim S. (1998). The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. "Water Science Technology", 38(2), 209–214.

Zamora-Villafranco, E., Barceló-Quintal, I. D., Vega-Paz, A., Solís-Correa, H. E., Méndez-Novelo, R. I., Giacomán-Vallejos, G.(2016) Leachate Treatment by Fenton Oxidation and Adsorption on Eggshell and Activated Carbon. "British Journal of Applied Science and Technology", 17, 1-18.

Zhang A., Wang N., Zhou J., Jiang P., Liu G. (2012). Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using. "Journal of Hazardous Materials", 201-202(1), 68-73.

Zhang D., Keat S., Gersber R. Tales of Two Cities: Municipal Solid Waste Management in Singapore and Berlin, Germany. "26th International Conference on Solid Waste Technology and Management" Philadelphia USA March 2011

Zhang Y., He C., Sharma V., Zhong X., Tian S., Xiong Y. (2011). A coupling process of membrane separation and heterogeneous Fenton-like catalytic oxidation for treatment of acid orange II-containing wastewater. "Separation and Purification Technology", 80(1), 45-51.

Zhao, Y., Yue, Q., Li, Q., Xu, X., Yang, Z., Wang, X., Yu, H. (2012). Characterization of red mud granular adsorbent (RMGA) and its performance on phosphate removal from aqueous solution. "Chemical Engineering Journal", 193, 161-168.

Zheng, X., Zhang, S., Xu, J., Wei, K. (2002). Effect of thermal and oxidative treatments of activated carbon on its surface structure and suitability as a support for barium-promoted ruthenium in ammonia synthesis catalysts. "Carbon", 40(14): 2597-2603.

APÉNDICES

Apéndice A

Resultados del % de remoción de DQO y Color con carbón microporoso y mesoporoso en distintos tratamientos de ácidos

Tipo de carbón	DQO	% Remoción	Color	% Remoción
Micro s/t + Impreg.	2400	47.8	650	93.8
	2830	38.5	700	93.3
Micro HCl + HNO ₃	3520	23.5	1150	89.0
	3480	24.3	1200	88.5
Micro HNO ₃	4400	4.3	2550	75.6
	4350	5.4	2650	74.6
Hcl Micro	1940	57.8	650	93.8
	2380	48.3	700	93.3
Micro sin Trat.	3880	15.7	9850	5.7
	4270	7.2	7800	25.4
Meso s/t + Impreg	600	87.0	750	92.8
	630	86.3	500	95.2
Hcl Meso	330	92.8	3850	63.2
	470	89.8	3500	66.5
Meso HCl + HNO ₃	920	80.0	700	93.3
	830	82.0	800	92.3
Meso HNO ₃	330	92.8	1600	84.7
	340	92.6	1700	83.7
Meso sin Trat.	2020	56.1	8000	23.4
	2030	55.9	7750	25.8

Apéndice B

Resultados del % de remoción de DQO y color con diferente precursor de hierro.

Tipo de Carbón	DQO	% Remoción	Color	% Remoción
Cloruro ferroso HCl	100	98.5	550	94.3
	90	98.6	650	93.2
Cloruro ferroso HCl + HNO ₃	1750	72.9	5100	46.9
	1730	73.2	5200	45.8
Cloruro Ferroso HNO ₃	1790	72.3	5850	39.1
	1800	72.1	5750	40.1
Cloruro Ferroso sin Trat.	1260	80.5	1950	79.7
	1250	80.7	1900	80.2
Sulfato Ferroso HCl	200	96.9	3200	66.7
	150	97.7	3200	66.7
Sulfato Ferroso HCl + HNO ₃	1320	79.6	1050	89.0
	1190	81.6	990	89.6
Sulfato Ferroso HNO ₃	360	94.4	1950	79.7
	380	94.1	2150	77.6
Sulfato Ferroso sin Trat.	210	96.7	950	90.1
	210	96.7	950	90.1

Apéndice C

Resultados del % de remoción de DQO y color para 2 tipos de impregnación (normal y sucesivo).

Tipo carbón	% Remoción		% Remoción	
	DQO	Color	DQO	Color
Cloruro Ferroso sucesivo HCl	1580	4320	75.1	62.9
	1450	4340	77.2	62.7
Cloruro Ferroso sucesivo HNO ₃	1610	2960	74.6	74.6
	1720	2990	72.9	74.3
Cloruro Ferroso sucesivo S/T	1600	3670	74.8	68.5
	1580	3680	75.1	68.4
Sulfato ferroso sucesivo HCl	200	270	96.9	97.7
	250	260	96.1	92.9
Sulfato ferroso sucesivo HNO ₃	140	190	97.8	98.4
	210	210	96.7	98.2
Sulfato ferroso sucesivo S/T	140	240	97.8	97.9
	230	220	96.4	98.1
Cloruro Ferroso normal HCl	250	290	96.1	97.5
	210	330	96.7	97.2
Cloruro Ferroso normal HNO ₃	1310	4980	79.4	57.3
	1450	4750	77.2	59.2
Cloruro Ferroso normal S/T	730	1150	88.5	90.1
	690	1080	89.1	90.7
Sulfato ferroso normal HCl	200	210	96.9	98.2
	240	210	96.2	98.2
Sulfato ferroso normal HNO ₃	90	670	98.6	94.2
	140	680	97.8	94.2
Sulfato ferroso normal S/T	110	250	98.3	97.9
	160	250	97.5	97.9

Apéndice D

Cinética valores de DQO

Tiempo(T)	Concentración ©
0	10850
5	1900
10	1640
15	1180
30	900
45	810
60	680
120	280
180	260
240	240
300	180
360	160
420	150
480	140
1440	135
2160	130

