

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

## **INSTITUTO DE INGENIERÍA**

## TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

(Fenton y Solar Fenton en fase homogénea)

TESIS

## QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

# **INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

ABIGAIL FLOR VENTURA COLIN

ASEROR: DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA



México D.F.

2011





Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

#### DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

\*ZARAGOZA\*

#### CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/ 077/11 ASUNTO: Asignación de Jurado

## Alumno (a): VENTURA COLIN ABIGAIL FLOR PRESENTE

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	DR. ALEJANDRO ROGEL RAMÍREZ
VOCAL	DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA
SECRETARIO	M. en C. ESTEBAN MINOR PÉREZ
SUPLENTE	I. Q. ANA LILIA MALDONADO ARELLANO
SUPLENTE	M. en I. ENRIQUE ORTEGA VALENCIA

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE "POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU" México D.F., a 11 de marzo de 2011

JEFE DE CARRERA DR. ROBERTO MENDOZA SERNA



ZARAGUZA INGENIERIA QUIMICA FATURA DE CABRERA





## Dedícatorías

Mí tesís la dedico con todo mí amor y mí caríño.

A ti dios que me diste la oportunidad de vivir y de regalarme una familia tan maravillosa.

Con mucho cariño principalmente a mis padres que me dieron la vida y han estado conmigo en todo momento. Gracías por todo papá, éste es un logro que quiero compartir contigo, quiero que sepas que ocupas un lugar especial, a mi mamá por qué no me equívoco si digo que eres la mejor mamá del mundo, gracías por todo su esfuerzo y por la confianza por darme una carrera para mí un futuro y por creer en mí, aunque hemos pasado momentos difíciles siempre han estado apoyándome y brindándome todo su amor, por todo esto les agradezco de todo corazón el que estén conmigo a mi lado.

Los quiero con todo mi corazón y este trabajo que me llevó un año hacerlo es para ustedes, por ser la más chica de sus hijas aqui está lo que ustedes me brindaron, solamente les estoy devolviendo lo que ustedes me dieron en un principio.

A mí hermana Sandra, gracías por estar conmigo y apoyarme siempre, te quiero mucho. Eres la mejor gran hermana que una hermana puede tener.

A mis profesores de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza por su apoyo y motivación para la culminación de mis estudios profesionales.

Y por supuesto a mí novio Fer quien ha llegado ser parte importante de mi vida le agradezco su comprensión, compañía paciencia y sobre todo amor que me ha brindado.





## Agradecímientos

Principalmente a la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de realizar una excelente formación académica y además de ser reconocida mundialmente y por ser egresada de ella.

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM por las facilidades y apoyo para la realización de este trabajo.

A la Doctora Rosa María Ramírez Zamora por haberme guiado paso a paso en el desarrollo de este trabajo, por su apoyo y sus consejos los cuales me ayudaron a salír adelante. Gracias por dirigir mi tesis.

A Sergio por el apoyo académico que me brindo siempre estuvo ahi para despejar cualquier duda.

A Lety quien siempre me apoyo respecto al material de laboratorio

A todos los compañeros del Instituto de Ingeniería del cubiculo 204 y 308, a Fabricio, , Miriam Julia, Sandra, Julio, Bertha, Ari por conseguir el equipo de adsorción atómica para medir mis muestras en la UAM-Iztapalapa laboratorio T-253, Miríam Solís gracias por tus enseñanzas en el laboratorio, Oswaldo, Dany y Alex por sus explicaciones y paciencia, y a Ceci, muchas gracias a todos por los consejos y frases de motivación hacia mi trabajo y por darme un poco de su tiempo cada vez que los necesite.



Tratamíento de lixívíados mediante procesos de oxidación avanzada Fenton y Solar-Fenton en fase homogénea



## Índice

CAPÍTULO	) 1.	INTRODUCCIÓN
1.1	Ηιρά	ötesis
1.2	Овје	etivo General
1.3	Овје	TIVOS PARTICULARES
CAPÍTULO	2.	MARCO TEÓRICO
2.1	Rell	ENO SANITARIO
2.1.1	l D	visposición final de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU)21
2.1.2	2 E	tapas de degradación de los RSU en un relleno sanitario22
2.2	Lixiv	/IADOS
2.2.1	I C	omposición de los lixiviados25
2.2.2	2 Т	ipos de lixiviados
2.2.3	3 N	1arco regulatorio para Lixiviados27
2.3	Mét	ODOS DE TRATAMIENTO PARA LIXIVIADOS
2.3.1	L T	ratamientos fisicoquímicos29
2.3.2	2 Р	rocesos de membrana35
2.3.3	3 P.	rocesos de Oxidación Avanzada (POA)36
2.3.4	1 R	eacción de Fenton
2.4	Τιρο	IS DE PROCESOS DE FENTON
2.4.1	L Fe	enton clásico o en fase homogénea43
2.4.2	2 U	IV-Fenton (foto-Fenton)47
2.4.3	3 Fe	oto-Fenton Solar51
2.4.4	4 F	actores que influyen en la reacción de Fenton61
CAPÍTULO	) 3.	ESTUDIO EXPERIMENTAL
3.1	Εταρ	PA 1 MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DEL LIXIVIADO



## Tratamíento de lixívíados mediante procesos de oxidación avanzada Fenton y Solar-Fenton en fase homogénea



3.1.1	Sitio de muestreo del lixiviado crudo66
3.1.2	Técnica de muestreo del lixiviado crudo67
3.1.3	Parámetros fisicoquímicos de caracterización del lixiviado67
3.1.4	Materiales y reactivos
3.2	ETAPA 2 PRE-TRATAMIENTO DEL LIXIVIADO CRUDO POR COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN
3.2.1	Diseño de experimentos
3.2.2	Diseño de experimentos para la fase exploratoria de coagulación-floculación (prueba de jarras)69
3.2.3	Diseño de experimentos para la fase definitoria de coagulación-floculación (prueba de jarras)70
3.2.4	Materiales y reactivos71
3.2.5	Sistemas y técnicas experimentales72
3.2.6	Métodos analíticos empleados en las pruebas de coagulación-floculación
3.3 LAS MEJO	Etapa 3 Reacción de Fenton homogéneo sin y con luz solar para tratamiento del lixiviado clarificado (bajo pres condiciones de coagulación-floculación) y filtrado73
3.3.1	Diseño de experimentos para la fase exploratoria de la reacción de Fenton con y sin luz solar74
3.3.2	Diseño de experimentos para la fase definitoria de la reacción de Fenton en presencia de luz solar77
3.3.3	Materiales y reactivos
3.3.4	Sistemas y técnicas experimentales de las pruebas de oxidación79
3.3.5	Métodos analíticos empleados en las pruebas Fenton con y sin luz solar
CAPÍTULO	4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN83
4.1	ETAPA 1 CARACTERIZACIÓN DEL LIXIVIADO CRUDO83
4.2	ETAPA 2 PRE-TRATAMIENTO DEL LIXIVIADO CRUDO POR COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN
4.2.1	Pruebas de sondeo de pre-tratamiento del lixiviado crudo por coagulación-floculación84
4.2.2	Pruebas definitorias de pre-tratamiento del lixiviado crudo por coagulación-floculación91
4.2.3 lixivic	Etapa 3 Pruebas de sondeo  de la reacción de Fenton  con y sin luz solar  para el tratamiento del ado clarificado y filtrado





4.2.4 Etapa 3 Pruebas definitorias de la reacción de Fenton con y sin luz solar para la optimización del tratamiento del lixiviado clarificado y filtrado103
4.2.5 Estimación de costos de reactivos para el tratamiento de lixiviado por los procesos coagulación- floculación y la reacción de Fenton sin y con luz solar112
CONCLUSIONES
RECOMENDACIONES
BIBLIOGRAFÍA
ANEXO A
ANEXO B
DISEÑO FACTORIAL GENERAL 2 <sup>K</sup>
DISEÑO FACTORIAL GENERAL 3 <sup>K</sup>
DISEÑO CENTRAL COMPUESTO
ANEXO C
La normatividad aplicable a los lixiviados y su tratamiento138
ANEXO D
DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE LA SOLUCION MADRE DE PEROXIDO DE HIDROGENO
Método iodométrico (concentración>10 <sup>-3</sup> m) (34 mg/L)140
Preparación de solución de almidón como indicador (Estandar Methods):
DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES INICIAL Y RESIDUAL DE SOLUCIONES DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO141
Método colorimétrico (6.10 <sup>-5</sup> m < concentración < 10 <sup>-3</sup> m = 2.04 < concentración < 34 mg/L)
OTRA FORMA DE DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO Y EL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN MOLAR ES MEDIANTE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA SIGUIENTE MANERA:
Preparación del sulfato de titanio (TiSO4) para la determinación del peróxido de hidrógeno143
ANEXO E
4.3 PROCEDIMIENTOS DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS
4.3.1 Determinación de Turbiedad
4.3.2 Determinación de Color
4.3.3 Determinación de Conductividad y pH149



Tratamíento de líxívíados medíante procesos de oxídación avanzada Fenton y Solar-Fenton en fase homogénea



4.3.4	Determinación de Sólidos suspendidos totales (SST)	151
4.3.5	Determinación DQO	157
4.3.6	Determinación de COD	161





## Índice de Tablas

Tabla 2.1 Factores que influyen en las características del lixiviado de relleno sanitario(Lopes de Morais ,2005).25
Tabla 2.2 Clasificación de los lixiviados según su edad (Renou et al., 2008; Amokranet, et al., 1997)26
Tabla 2.3 Límites máximos permisibles de promedio diario, tomados a partir de laNOM-001-SEMARNAT-199628
Tabla 2.4 Condiciones experimentales de Coagulación-Floculación       32
Tabla 2.5 Potenciales de oxidación de distintas especies Martínez y López et al., 2001
Tabla 2.6 Condiciones para el tratamiento de lixiviados y contaminantes modelo porFenton homogéneo45
Tabla2.7 Condiciones de reacción para tratamiento de lixiviados y contaminantesmodelo por Fenton homogéneo46
Tabla 2.8 Tipo de radiación y energía asociada (Cortés et al., 2008)
Tabla 2.9 condiciones de reacción para el tratamiento de lixiviados y agua preparadacon contaminantes modelo tratados por el proceso UV-Fenton homogéneo.Nota * NR(No reportado en la literatura).50
Tabla 2.10 Características de las plantas solares piloto construidas en la PSA54
Tabla 2.11 condiciones experimentales a escala piloto y laboratorio para el tratamientode contaminantes modelo por el proceso Solar-Fenton56
Tabla 3.1 Métodos, materiales, normas y equipos para las técnicas analíticas 68
Tabla 3.2 Matriz de experimentos 2 <sup>K</sup> para las pruebas de sondeo de Coagulación-Floculación del lixiviado
Tabla 3.3 Factores considerados para Coagulación-Floculación       71
Tabla 3.4 Matriz de pruebas a realizar con base en un DCC para la optimización delproceso de coagulación-floculación71





Tabla 3.6 Resumen de las relaciones másicas entre la carga orgánica y los reactivos para el tratamiento de contaminantes orgánicos y lixiviados por el proceso de Fenton 74

Tabla 3.9 Matriz Experimental para las pruebas de sondeo (diseño 2<sup>k</sup>) con el proceso de Fenton con y sin luz solar para la oxidación del lixiviado clarificado y filtrado..........77

Tabla 3.11 Parámetros medidos en las pruebas de optimización del proceso solar-Fenton por medio de un DCC79

Tabla 3.12 Irradiación por intervalo de longitud de onda, información otorgada por elproveedor del equipo SUNTEST CPS+.80

Tabla4.2Caracterización del lixiviado crudo de Tlalnepantla reportada por BáezGarcía y Rossano Guzmán, 200984

 Tabla
 4.3 Análisis de varianza para la fase exploratoria coagulación-floculación

 86

 Tabla
 4.4 Resultados del Diseño experimental 2<sup>k</sup> del pre-tratamiento Coagulación 

 Floculación
 90





 Tabla
 4.6 Análisis de varianza para las pruebas definitorias de coagulación-floculación

 93

Tabla 4.7 Tabla de valores óptimos dosis de coagulante y pH del pre- Tratamiento dellixiviado crudo por coagulación-floculación97

Tabla4.8Característicasfisicoquímicasdelinfluenteyefluentepre-tratadoporcoagulación-floculación-sedimentación y filtración sobre arena98

Tabla 4.9 Resultados del diseño 2 k o pruebas de sondeo del tratamiento de la reacciónde Fenton con luz y sin luz solar99

Tabla 4.13 Características fisicoquímicas del proceso de Fenton sin luz solar tratadobajo las mejores condiciones109

Tabla 4.14 Valoresóptimos de dosis de peróxido, hierro y energía solar a aplicar allixiviado clarificado, filtrado y tratado por el proceso Solar-Fenton109





## Índice de Figuras

Figura 2.1 Fases de estabilización del relleno (John et al., 2001)
Figura 2.2 Columna de adsorción con carbón activado granular (Méndez et al., 2002) 31
Figura 2.3 Torre de extracción de nitrógeno amoniacal de flujo ascendente
Figura 2.4 Clasificación según las condiciones de P y T, presencia o no de catalizador agente oxidante, fuente reactiva de energía y varias denominaciones comúnmente aplicadas en los Procesos de Oxidación Avanzada (Méndez <i>et al.</i> ,2006)37
Figura 2.5 Ataque la radiación ultravioleta y de los radicales hidroxilo a un contaminante orgánico. http://www.gunt.de/download/chemical%20oxidation_spanish.pdf
Figura 2.6 Radiación Solar directa anual normal en México
Figura 2.7 Configuración de reactor CPC y sus diagramas de radiación refleja 54
Figura 2.8 Transmitancia de diversos materiales con aplicaciones en la fabricación de fotorreactores (Blanco <i>et al.</i> , 2003)
Figura 3.1 Equipo de Prueba de jarras utilizado en las pruebas en laboratorio de coagulación-floculación
Figura 3.2 Simulador solar utilizado en las pruebas en laboratorio de Fenton y solar Fenton
Figura 4.1 Diagrama de Pareto de los datos de la DQOt determinada después de la coagulación-floculación
Figura 4.2. Superficie de respuesta de DQO <sub>t</sub> calculada por el modelo matemático en función de pH y dosis de hierro en las pruebas de sondeo (diseño 2 <sup>k</sup> ) del proceso de coagulación-floculación del lixiviado crudo
Figura 4.3 Diagrama de Pareto de los datos de Sólidos totales determinada después de la coagulación-floculación
Figura 4.4 Superficie de respuesta de Sólidos Totales de lodo calculada por el modelo matemático en función de pH y dosis de hierro en las pruebas de sondeo (diseño 2 <sup>k</sup> ) del proceso de coagulación-floculación del lixiviado crudo





- Figura A. 2 El espectro electromagnético y la luz visible......134
- Figura A. 3 Esquema de distribución de la radiación solar tierra-atmósfera ...... 135
- Figura E. 1 Determinación de la Turbiedad......146
- Figura E. 2 Determinación del color ...... 148
- Figura E. 3 Determinación de Conductividad y pH......150



Tratamíento de líxívíados mediante procesos de oxidación avanzada Fenton y Solar-Fenton en fase homogénea



Figura E. 4 Determinación de SST 152
Figura E. 5 Preparación de los filtros a peso constante 154
Figura E. 6 Procedimiento para la técnica filtración al vacío 156
Figura E. 7 Preparación de la solución A y B 158
Figura E. 8 Determinación de la DQO 159
Figura E. 9 Curva de calibración para la DQO160
Figura E. 10 Determinación del COD161



Tratamíento de lixívíados mediante procesos de oxidación avanzada Fenton y Solar-Fenton en fase homogénea



## Índice de Fotos

Foto 2.1	Relleno Sanitario	Tlalnepantla inicio	operaciones	en 1998	terminando	en 2018
con una	población atendida	a de 700 mil habita	antes			





## Nomenclatura

- COD Carbono Orgánico Disuelto
- DCC Diseño Central Compuesto
- DBO 5 Demanda Biológica de Oxígeno
- DQO Demanda Química de Oxígeno
- DQO<sub>T</sub> Demanda Química de Oxígeno (Total)
- DQO<sub>D</sub> Demanda Química de Oxígeno (Disuelta)
- L litro
- mg miligramos
- NOM Norma Oficial Mexicana
- POA Procesos de Oxidación Avanzada
- rpm revoluciones por minuto
- RSU residuos sólidos urbanos
- SST Sólidos Suspendidos Totales
- ST Sólidos Totales
- UV Radiación Ultravioleta
- % por ciento





## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

México ocupa uno de los primeros lugares en la generación de residuos sólidos de América Latina. La producción per cápita varía de acuerdo con la zona geográfica y con el grado de desarrollo. La generación de residuos sólidos urbanos continúa en aumento. Mientras que en 2000 se producían 30.7 millones de toneladas, en 2008 aumentó a 37.5, lo que implica un incremento de casi un millón de toneladas por año (INEGI, 2009).

Escasez y contaminación son ya causas de conflictos entre los distintos sectores de la población. Actualmente, el agua corre el riesgo de convertirse en freno del desarrollo del país y desde luego en origen de conflictos sociales muy serios. Un problema adicional que se presenta en la contaminación de las aguas es el poco o nulo tratamiento, no solo de las aguas residuales sino también de los desechos sólidos. Lo que está contribuyendo a aumentar alarmantemente las condiciones de contaminación (Bonilla *et al.*, 1997).

La creciente demanda de la sociedad por la remediación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado en los últimos años, al desarrollo de nuevas tecnologías de depuración (Doménech *et al.,* 2001).

La producción del lixiviado está directamente relacionada con las condiciones meteorológicas pero también con las condiciones de gestión del sitio de disposición de los residuos (rellenos sanitarios, sitios a cielo abierto o basurales). Prácticamente la totalidad de los rellenos sanitarios se enfrentan a un problema común y generalmente grave, que es la generación de un volumen "normalmente elevado" de lixiviados. En muchos casos el fracaso de los rellenos sanitarios controlados ha radicado en la dificultad o imposibilidad de gestionar adecuadamente los lixiviados, como consecuencia de un desconocimiento a priori de sus características físico-químicas, así como de los ritmos de variación de los mismos.

La mayoría de los procesos y desarrollos tecnológicos de la actualidad pueden resultar perjudiciales para el medio ambiente, ya que están orientados meramente al crecimiento económico, y son vulnerables a las necesidades y los cambios sociales, especialmente a las normativas que regulan su actividad.

La norma oficial (NOM-083-SEMANART-2003) y la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos en su artículo 5 fracción XVI de la República Mexicana, definen a los lixiviados como el líquido que se forma por la reacción, arrastre o filtrado de los materiales que constituyen los residuos y que contiene en forma





disuelta o en suspensión, sustancias que pueden infiltrarse en los suelos o escurrirse fuera de los sitios en los que se depositan los residuos y que contiene en forma disuelta o en suspensión, sustancias que pueden infiltrarse en los suelos o escurrirse fuera de los sitios en lo que se depositan los residuos y que puede dar lugar a la contaminación del suelo y de cuerpos de agua, provocando su deterioro y representar un riesgo potencial a la salud humana y de los demás organismos vivos (Nájera *et al.*, 2009).

El tratamiento de los lixiviados surge como una necesidad imperante por conservar la calidad del agua de los mantos freáticos en el Valle de México (Bonilla *et al.*, 1997).

Hasta ahora, no se conoce un tratamiento natural que permita eliminar o depurar los lixiviados que se generan en los vertederos. Una alternativa muy extendida en el pasado y que todavía se utiliza en algunos casos consiste en la recirculación de éstos y su dispersión sobre la superficie del vertedero. Esta opción no plantea una verdadera solución al problema de la lixiviación, ya que la concentración de las sustancias tóxicas va aumentando en cada ciclo y el sistema se va saturando. El uso de los tratamientos convencionales de aguas residuales para la eliminación y depuración de los lixiviados de vertedero supone un paso adelante en este campo. Estos tratamientos se clasifican en procedimientos biológicos, físicos y químicos .Los procesos biológicos destacan por su gran eficacia en la eliminación de la materia orgánica del lixiviado, pero, aunque son capaces de actuar sobre el nitrógeno amoniacal, una concentración elevada de éste en el lixiviado disminuye la eficiencia de dichos tratamientos, por otro lado los tratamientos fisicoquímicos en su mayoría concentran el contaminante en un efluente secundario de alta concentración y un primario de baja concentración, donde el problema posterior es el tratamiento de este efluente secundario (lodos). Por eso se ha intensificado la búsqueda de estos nuevos métodos de tratamiento entre los cuales se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POAs). Glaze et al. (1987) define los procesos de oxidación avanzada por vez primera, como aquellos procesos que, a temperatura y presión ambiental, generan radicales hidroxilos () en cantidades suficientes para producir la purificación del agua. Los radicales atacan la mayor parte de las moléculas orgánicas (Sarria, 2003) y su baja selectividad los convierte en un excelente candidato para un oxidante que debe ser usado para el tratamiento de aguas residuales y de lixiviados. La versatilidad de los POA viene dada por el hecho de que existen diferentes vías para producir los radicales . Las principales ventajas de estos métodos son su flexibilidad frente a las variaciones de la calidad del afluente así como las pequeñas dimensiones del equipamiento. Sin embargo, su principal desventaja y la causa de su limitada introducción en la industria es su alto costo de operación. Sin embargo los tratamientos físico-químicos han demostrado su eficacia no sólo para la eliminación de las sustancias refractarias de lixiviados estabilizados, sino también como etapa final más fina tras un proceso biológico antes de su descarga, el





efluente es sometido a un proceso físico-químico adicional como: precipitación, coagulación-floculación, adsorción con carbón activado, intercambio iónico o filtración con membranas. El proceso de Fenton ha sido de gran interés ya que puede llevarse a cabo utilizando radiación solar, lo que representa una mejora al proceso, no sólo en términos del costo del tratamiento de agua, sino también en la sostenibilidad del mismo al evitar el uso de energía eléctrica (Kurniawan *et al.*, 2005; Wiszniowski *et al.*, 2006 Renou *et al.*, 2007).

Los POA se pueden realizar en fases homogénea y heterogénea. Uno de los procesos que se ha utilizado de manera más intensiva, y la que se investigará en este estudio, es la reacción de Fenton que utiliza sales de hierro Fe<sup>2+</sup> o sales de Fe<sup>3+</sup> y peróxido de hidrógeno. Este proceso ha sido utilizado como agente oxidante debido a la alta eficacia que tiene para la generación de radicales . Su principio se basa en la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando como catalizador una sal de Fe<sup>2+</sup> en medio ácido. Este proceso puede aumentar su eficiencia y velocidad de reacción cuando se le combina con luz UV a determinadas longitudes de onda o luz solar (Litter, 2005). El uso de luz conduce en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas, y puede producir la degradación de materia orgánica en fases condensada y gaseosa (Doménech et al., 2001). El reactivo de Fenton se ha empleado de forma eficiente en particular en los lixiviados maduros reduciendo las concentraciones de contaminantes orgánicos, color y, aumentando la fracción biodegradable. En los últimos años se han realizado varios trabajos por Gulsen y Turan (2004), Hermosilla et al., (2009), Kim et al., (2001), Li et al., (2009), Primo et al., (2008) y Wang et al., (2009) para estudiar dicho proceso sin luz. Sin embargo, sólo se han realizado pocas investigaciones acerca del proceso Solar Fenton para el tratamiento de lixiviados. Considerando lo anterior en este trabajo se realizó un estudio sobre este proceso, aplicando un pre-tratamiento de coagulación-floculación para disminuir la carga orgánica a tratar. Mediante pruebas realizadas con base en la metodología de diseño de experimentos se identificaron las principales variables de influencia significativa sobre del proceso de Fenton en fase homogénea con y sin luz y se determinaron los valores óptimos, desde el punto de vista técnico y económico, de dichas variables para la obtención de la máxima remoción de la demanda guímica de oxígeno y carbono orgánico disuelto en lixiviados estabilizados.





## 1.1 Hipótesis

El uso de un simulador de luz solar, acoplado al proceso de Fenton en fase homogénea mejorará significativamente la eficiencia y velocidad de oxidación de compuestos orgánicos presentes en lixiviados de rellenos sanitarios, clarificados por coagulaciónfloculación-sedimentación y filtrados sobre arena, debido a la acción conjunta de ambos procesos.

## **1.2 Objetivo General**

Evaluación a nivel de laboratorio del tratamiento de lixiviados estabilizados de relleno sanitario por los procesos de Fenton en fase homogénea con y sin luz solar.

## **1.3 Objetivos particulares**

- Identificación de las variables de influencia significativa en los procesos de Fenton en fase homogénea con y sin luz solar, con base en pruebas de laboratorio realizadas utilizando un diseño de experimentos y un simulador solar.
- Calcular, mediante modelos estadísticos, los valores óptimos de las variables de influencia significativa de los procesos de Fenton en fase homogénea con y sin luz solar.
- Estimar los costos de reactivos para el tratamiento de lixiviados estabilizados aplicando los procesos de Fenton en fase homogénea con y sin luz solar, bajo condiciones óptimas calculadas.
- Determinar el mejor POA de los dos evaluados, desde los puntos de vista técnico y económico, para el tratamiento de lixiviados estabilizados de relleno sanitario.





## **CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO**

## 2.1 Relleno Sanitario

Un relleno sanitario es definido como una obra de infraestructura que involucra métodos y obras de ingeniería para la disposición final de los residuos sólidos urbanos y de manejo especial, con el fin de controlar, a través de la compactación e infraestructura adicionales, los impactos ambientales (NOM-083-SEMARNAT-2003).

Los rellenos sanitarios constituyen el método más común para el confinamiento de los residuos sólidos municipales debido a su bajo costo de operación y mantenimiento (Diamadopoulos, 1994). Son obras de ingeniería diseñadas para la disposición final de residuos sólidos, de manera segura y con el fin de proteger la salud humana y el medio ambiente. En estos sistemas los residuos se esparcen en pequeñas capas, compactándolos al menor volumen práctico y cubriéndolos con tierra al final del trabajo para evitar los efectos nocivos de dispersión o malos olores y propiciar la descomposición anaerobia microbiana de los desperdicios (Romero-García, 2000).

Los principales problemas que se presentan en un relleno sanitario son la producción de biogás y la generación de lixiviados. Estos últimos son producto de la estabilización y transformación que sufren los residuos dentro del relleno sanitario debido a diferentes factores, tales como: precipitación anual, infiltración, evapo-transpiración, heladas, temperatura, composición y densidad de los residuos y contenido de humedad (Leckie, 1979).

### 2.1.1 Disposición final de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU)

El crecimiento económico poblacional experimentado por México en los últimos años ha traído como consecuencia un proceso de urbanización creciente, que ha incidido en la modificación de los patrones de consumo regionales, lo cual se refleja en un aumento en la cantidad y heterogeneidad de los residuos sólidos urbanos (RSU) que producen (Buen Rostro, 2003).

Los RSU son aquellos que se generan en los espacios urbanizados, como consecuencia de las actividades de consumo y gestión de actividades domésticas (viviendas), servicios (hotelería, hospitales, oficinas, mercados, etc.) y de papeleras y residuos varios de pequeño y gran tamaño (Semarnat, 2005).

El adecuado manejo de los RSU es uno de los principales problemas generados en los países de todo el mundo.





Cabe resaltar que existe una notable semejanza entre el desarrollo urbano, la exposición demográfica y la composición de la basura que se genera. En cuanto a países de tercer mundo, la cantidad de basura producida por habitante en un año es reducida y comprende principalmente la materia orgánica. Por otro lado en los países más desarrollados el volumen generado alcanza cifras muy elevadas y también aumentan los metales, el papel y los plásticos, los cuales constituyen un porcentaje mayoritario (Cuello *et al.*, 2002).

También un relleno sanitario es el método más eficiente para la disposición final de los residuos sólidos urbanos, en la Zona metropolitana del Valle de México existen diversos rellenos sanitarios de los cuales destaca el relleno sanitario de Tlalnepantla de Baz, el cual tiene el reconocimiento de industria limpia por su infraestructura, este relleno capta cerca de 800 toneladas de basura al día y cuenta con 28 hectáreas para la disposición, comenzó operaciones en 1998 se espera terminarlas en 2018 (Balboa, 2004; Huerta, 2006).



Foto 2.1 Relleno Sanitario Tlalnepantla inicio operaciones en 1998 terminando en 2018 con una población atendida de 700 mil habitantes.

#### 2.1.2 Etapas de degradación de los RSU en un relleno sanitario

Los residuos sólidos urbanos (RSU) depositados en un relleno sanitario sufren una serie de cambios físicos, químicos y biológicos de manera simultánea e interrelacionada.

El proceso de degradación de los residuos en un relleno sanitario sigue cinco etapas sucesivas, la duración de cada etapa varía según la distribución de los componentes orgánicos en el vertedero, la disponibilidad de nutrientes, el contenido de humedad y el





grado de compactación (Robles Martínez, 2005), estas etapas se pueden visualizar en la Figura 2.1.



Figura 2.1 Fases de estabilización del relleno (John et al., 2001).

Fase I: Disposición de los residuos (formación y llenado de las celdas).

Fase II: Cambio progresivo a condiciones de anaerobiosis, caída del potencial redox.

Fase III: Hidrólisis y acidogénesis, reducción del pH, formación de complejos metales y carga orgánica de lixiviados elevada.

Fase IV: Acetogénesis y metanogénesis, sube progresivamente el pH, disminución de la carga orgánica de los lixiviados, alta producción de biogás rico en metano.

Fase V: Maduración del sitio, estabilización de la materia orgánica, caída de la producción de biogás, como consecuencia del agotamiento de los sustratos orgánicos carbónicos.

La fase de maduración se lleva a cabo después de haberse transformado el material orgánico en CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> durante la fase IV. Además, mientras la humedad sea adecuada para la biodegradación, serán transformadas porciones del material biodegradable que anteriormente no estaban disponibles. Durante la fase V la velocidad de generación de biogás disminuye significativamente, debido a que la mayoría de los nutrientes disponibles se han separado con el lixiviado durante las fases anteriores y los sustratos que quedan en el relleno sanitario son de una degradación lenta. Durante la fase de maduración, el lixiviado a menudo contendrá ácidos húmicos y fúlvicos, que son difíciles de degradar biológicamente (Robles Martínez, 2005).





### 2.2 Lixiviados

El lixiviado es definido como el liquido que se forma por la reacción arrastre o filtrado de los materiales que constituyen los residuos y que contiene en forma disuelta o en suspensión, sustancias que pueden infiltrarse en los suelos o escurrirse fuera de los sitios en los que se depositan los residuos y que puede dar lugar a la contaminación del suelo y de cuerpos de agua, provocando su deterioro y representar un riesgo potencial a la salud humana y de los demás organismos vivos (NOM-083-SEMARNAT-2003).

Los lixiviados se forman principalmente por el agua pluvial y otras corrientes que se percolan a través de los residuos contenidos en rellenos sanitarios (Orta et al., 1997). Los lixiviados tienen las siguientes características; su aspecto es negro, de olor fuerte y penetrante, fluido y en zonas de acumulación o estancamiento, se forma una capa superficial de varios centímetros de espuma.

La composición media de estos líquidos varía considerablemente según las áreas geográficas, edad del vertedero y tipo de residuo depositado en el mismo (Méndez *et al.*, 2002). Los lixiviados arrastran a su paso material disuelto, en suspensión, fijo o volátil, lo que provoca que contenga elevadas cargas orgánicas, el color de los lixiviados cuando están frescos es café-.pardo-grisáceo y cuando envejecen es negro. Está coloración es producida principalmente por la materia orgánica, (Aziz *et al.*, 2007).

Como lo ilustra la Tabla 2.1, las características del lixiviado están determinadas fundamentalmente por la composición de la basura depositada en el relleno, por los procesos de reacción bioquímica que tienen lugar en el mismo, por las condiciones de manejo del lixiviado y por las condiciones ambientales (Enring, 1989; Lopes de Morais, 2005)





Tabla 2.1 Factores que influyen en las características del lixiviado de relleno sanitario (Lopes de Morais ,2005).

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

#### 2.2.1 Composición de los lixiviados.

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

- La fracción mineral, que está constituida esencialmente de cloruros, bicarbonatos, nitratos, iones de amonio, sodio, potasio y de ciertas sales metálicas. Estas sales inorgánicas provienen, por un lado, de la mineralización biológica de los residuos. Los iones amonio, sulfuro y iones ferrosos, son potencialmente oxidables por bacterias quimiolitótrofas cuando los lixiviados se encuentran en condiciones aerobias.
- La fracción orgánica fácilmente biodegradable: ácidos grasos volátiles (sobre todos los ácidos acéticos, propiónico y butírico) representan generalmente la mayor parte de la carga orgánica en el caso de sitios de disposición final reciente.
- La fracción orgánica "estabilizada" está constituida de compuestos fúlvicos y húmicos, las cuales son moléculas orgánicas complejas de origen natural muy poco biodegradables.
- La fracción orgánica xenobiótica está constituida principalmente de compuestos sintetizados por el hombre.

Las bacterias que más frecuentemente pueden ser aisladas en los lixiviados son aquellas de los géneros *Bacillus, Corynebacterium* y *Streptococcus*. También se han identificado cepas encontradas regularmente en aguas residuales (*Acinetobacter, Aeromonas, Clostridium, Enterobacter, Micrococcus, Pseudomonas*, etc.) además de hongos y levaduras. Se ha observado en los lixiviados la presencia de enterovirus y de gérmenes fecales (coliformes y estreptococos); sin embargo, estas bacterias patógenas





y virus probablemente no logren pasar a través del suelo. Los riesgos de contaminación microbiana de mantos freáticos son bajos, de la misma forma que la supervivencia de gérmenes patógenos es relativamente débil en las aguas superficiales no estancadas (Robles Martínez, 2005).

#### 2.2.2 Tipos de lixiviados

Las características de los lixiviados cambian con el tiempo (Tabla 2.2). Los lixiviados pueden ser clasificados por su edad o por sus tiempos de residencia en los rellenos como biodegradables o "jóvenes" (fase ácida), maduros o intermedios y estabilizados o "viejos" (fase metanogénica).

Parámetro	Joven	Medio	Viejo
Edad (años)	<5	5-10	>10
рН	6.5	6.5-7.5	>7.5
DQO/COT	>10 000	4000-10 000	<4000
DBO₅/DQO	>0.3	0.1-0.3	<0.1
Compuestos orgánicos (%COT)	80% de ácidos grasos volátiles	5-3 % de ácidos grasos volátiles, más ácidos húmicos y fúlvicos	<5 % Ácidos húmicos y fúlvicos
Metales pesados	Bajo-medio		Baja
Biodegradabilidad	Alta	Media	Baja

Tabla 2.2 Clasificación de los lixiviados según su edad (Renou et al., 2008; Amokranet, et al., 1997)

Los lixiviados de fase ácida, denominados "lixiviados" jóvenes, se caracterizan por presentar altos valores de contaminantes orgánicos. Generalmente las concentraciones de DQO son mayores a 5000 mg/L (representadas por ácidos grasos volátiles los cuales son productos intermediarios en la degradación anaerobia que toma lugar en el relleno) y una concentración baja de nitrógeno menor a los 400 mg/N/L (Ramírez-Zamora *et al.*, 2000). La relación de DBO<sub>5</sub>/DQO para estos lixiviados es usualmente de 0.4 a 0.5 o más alta. La concentración de ácidos grasos volátiles también resulta en valores de pH tan bajos como 4. Este ambiente ácido promueve el incremento en las concentraciones de metales en los lixiviados. Para este tipo de lixiviados los tratamientos biológicos (aerobio y anaerobio) son eficientes para reducir el alto contenido orgánico fácilmente degradable (Amokrane *et al.*, 1997).





Los lixiviados maduros o intermedios presentan principalmente una carga orgánica media con una DQO entre 3000 y 15000 mg/L, una biodegradabilidad media (DBO<sub>5</sub>/DQO de 0.1 a 0.3). Valores de pH próximos a 7 y la concentración de ácidos carboxílicos que representa del 20 al 30% de la carga orgánica (Robles-Martínez, 2005).

En la fase metanogénica del período de descomposición anaerobia, las bacterias formadoras de metano degradan los ácidos grasos volátiles y reducen la carga orgánica de los lixiviados. El carbono orgánico que pertenece después de esta degradación se debe principalmente a las sustancias con alto peso molecular. Estas sustancias son menos susceptibles a una degradación microbiana (biológica) y tienden a permanecer en los lixiviados. En esta etapa, los lixiviados se encuentran químicamente estabilizados y son denominados "lixiviados viejos". Los compuestos orgánicos no biodegradables remanentes pueden ser removidos utilizando tratamientos fisicoquímicos (Diamadopoulos, 1994).

### 2.2.3 Marco regulatorio para Lixiviados

Una de las causas de la contaminación ambiental es el incremento en la generación de los residuos sólidos urbanos (RSU) como consecuencia del crecimiento de la población, de los cambios en los hábitos de consumo de la población y de un manejo deficiente de los RSU por parte de la sociedad.

Por otro lado el lixiviado por su composición es considerado por la NOM-052-SEMARNAT-2005 y NOM-053-SEMARNAT-1993 un residuo peligroso al contener diversos materiales contaminantes, por ello es necesario su tratamiento para evitar afecciones al ambiente como humana, ya sea de forma directa o indirecta. Debido a que en México no existe una norma específica para la calidad del lixiviado para su descarga, el efluente deberá cumplir con lo marcado en la NOM-001-SEMARNAT -1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, considerando los límites establecidos de esta norma para riego agrícola y humedales para suelo, a manera de garantizar el mínimo impacto sobre el medioambiente. En la Tabla 2.3 se muestran los límites considerados para el tratamiento de aguas residuales que podrían ser aplicados para la descarga de lixiviados tratados:





Parámetros	Ríos Embalses naturales		Suelo	
		Uso en	Humedales	
mg/L	Uso en riego agrícola	Riego Agrícola	Naturales	
Temperatura				
(°C)	40	40	40	
Grasas y Aceites	25	25	25	
Materia Flotante	Ausente	Ausente	Ausente	
Sólidos sedimentables				
(mg/L)	2	2	2	
Sólidos Suspendidos Totales	125	125	125	
Demanda Bioquímica de Oxigeno (DBO <sub>5</sub> ), mg deO <sub>2</sub> /L	200	150	150	

Tabla 2.3 Límites máximos permisibles de promedio diario, tomados a partir de la NOM-001-SEMARNAT-1996

#### 2.3 Métodos de tratamiento para lixiviados

Debido a que los lixiviados son considerados altamente contaminantes debido a que es posible que contengan compuestos persistentes y recalcitrantes como: plaguicidas, hidrocarburos clorados y metales pesados, entre otros, su tratamiento es de vital importancia ya que pueden convertirse en una fuente significativa de contaminación si logran migrar a diferentes fuentes hidrológicas, aire o suelos.

Algunos criterios de selección del tipo de tratamiento son los siguientes (McBean *et al.*, 1995, Agustiono *et al.*, 2006):

- Para un lixiviado con alta DQO (10,000 a 30,000 mg/L), bajo contenido en N-NH<sub>3</sub>, una relación DBO<sub>5</sub>/DQO en el intervalo de 0.4 a 0.8 y concentraciones significativas de ácidos grasos volátiles de bajo peso molecular (tipo lixiviados jóvenes); se recomienda tratarlo mediante un proceso biológico (anaerobio o aerobio).
- Si el lixiviado presenta un alto contenido en N-NH<sub>3</sub> y una relación de DBO<sub>5</sub>/DQO en el intervalo de 0.1 a 0.4; el tratamiento aerobio es el más apropiado (remoción de N-NH<sub>3</sub> por el proceso de nitrificación).





 Si la relación DBO<sub>5</sub>/DQO es menor a 0.1 entonces la fracción orgánica es menos susceptible a degradación biológica, por lo que es preferible utilizar los métodos físicos y químicos como opción de tratamiento

Las técnicas tradicionales usadas para el tratamiento de aguas residuales han sido también usadas para el tratamiento de lixiviados y comprenden tratamientos biológicos (estabilización biológica aerobia y anaerobia), tratamientos fisicoquímicos o una mezcla de ellos (Ehrig 1989; Barry *et al.*, 1990). Las variaciones de características del lixiviado determinan el diseño y la dificultad del sistema de tratamiento (Trebouet, y otros 2000). La selección del sistema de tratamiento depende de la composición química del lixiviado, de la calidad y disposición final del efluente tratado.

Debido a la amplia variedad de contaminantes que requieren ser removidos de los lixiviados, es necesario combinar operaciones y procesos unitarios los cuales sean capaces de eliminar todos los constituyentes importantes con un margen adecuado de seguridad (Barry *et al.*, 1990).Teniendo en cuenta los criterios de selección debido a que se trabajara con un lixiviado estabilizado de relleno sanitario explicare los métodos fisicoquímicos utilizados para el tratamiento de estos.

### 2.3.1 Tratamientos fisicoquímicos

Los tratamientos físico-químicos más utilizados para la depuración de lixiviados de vertederos o rellenos sanitarios son la: adsorción por carbón activado, precipitación química la oxidación química, la coagulación-floculación y el fraccionamiento stripping amoniacal (Agustiono *et al*. 2006 y Renou *et al*., 2008).

### 2.3.1.1 Precipitación química

En el caso de los lixiviados se utiliza ampliamente como tratamiento previo para eliminar de alta resistencia de nitrógeno de amonio ( $NH_4^+$ -N). En un estudio Li *et al.*, (1999) confirmó que el funcionamiento de un proceso convencional de lodos activos se podría afectar perceptiblemente por una alta concentración de  $NH_4^+$ -N. La remoción de DQO disminuyó desde 95 hasta 79% cuando la concentración de  $NH_4^+$ -N en el agua residual aumentó de 50 hasta 800 mg/L. Así que a partir de ese estudio, muchos se han iniciado para investigar la viabilidad de precipitar selectivamente  $NH_4^+$ -N. Por otro lado la aplicación más común de la precipitación química dentro de los procesos convencionales ha sido como una simple etapa de pretratamiento, para remover metales pesados presentes en el lixiviado. Algunos experimentos han demostrado que el tratamiento de lixiviados por precipitación química logra buenas remociones (90%) de algunas especies orgánicas de alto pero molecular, así como metales pesados y 70-90% de remoción de color, turbiedad y sólidos suspendidos; aunque se obtienen bajas





remociones (20-40%) de DQO y Nitrógeno-amoniacal (Senior y Shibani,1990; Amokrane *et al.*,1997). La eliminación de nitrógeno-amoniacal de los lixiviados anaeróbicamente pre-tratados de relleno sanitario fue estudiada mediante la precipitación de estruvita, Altinbas *et al.*, 2003 en la que utilizando esta técnica el amoníaco se convierte en un fertilizante de nitrógeno como la urea, teniendo una concentración inicial de DQO 4.024mg/L y NH<sub>3</sub>-N de 2240mg/L se obtuvo alrededor de 50% DQO y 90% NH<sub>3</sub>-N de remoción lo cual indica que la precipitación de la estruvita fue más eficaz para la eliminación de NH<sub>3</sub>-N y compuestos orgánicos. Estos resultados están de acuerdo con otro estudio realizado por Calli *et al.*, (2005).

### 2.3.1.2 Adsorción con carbón activado

Este tratamiento permite eliminar una amplia variedad de compuestos tóxicos de corrientes líquidas mediante su adsorción sobre la superficie de carbón activado.

La adsorción con carbón activado en granos se realiza en una columna empacada con este material, que en el caso de los lixiviados de relleno sanitario puede (Fraser Tytler, 1983) (Andreozzi *et al.*, 1999) proporcionar porcentajes de eliminación de DQO de hasta el 80% debido a su gran capacidad de adsorción (Rodríguez *et al.*, 2004).

El inconveniente principal de este tipo de tratamiento es que este material adsorbente se agota rápidamente por exceso de sólidos en suspensión, por altos valores de materia orgánica y por la presencia de ácidos fúlvicos y húmicos en el lixiviado. En la Figura 2.2 se muestra una columna de adsorción con carbón activado granular.



Tratamíento de lixívíados mediante procesos de oxídación avanzada Fenton y Solar-Fenton en fase homogénea





Figura 2.2 Columna de adsorción con carbón activado granular (Méndez et al., 2002)

#### 2.3.1.3 Coagulación-Floculación

La coagulación y la floculación se puede utilizar con éxito en el tratamiento de lixiviados estabilizados y viejos de vertedero.

Es un proceso ampliamente utilizado como pretratamiento antes de un tratamiento biológico, o como una etapa de pulimiento al final del tratamiento con el fin de eliminar la materia orgánica no biodegradable. El sulfato de aluminio, cloruro férrico y el sulfato férrico son los coagulantes comúnmente utilizados. Se han realizado trabajos donde se presenta que las sales de hierro son más eficientes que las de aluminio, dando lugar a una demanda química de oxígeno (DQO) con remociones de hasta un 50% mientras que los valores de aluminio o la adición de cal fueron moderadas entre 10-40%. Sin embargo la combinación de coagulantes o la adición de floculantes, junto con coagulantes pueden aumentar la tasa de sedimentación por lo que el rendimiento del proceso de remoción de DQO sería de hasta el 50%. Este tratamiento presenta algunos inconvenientes; el volumen de lodos producidos y consistente es un aumento de la concentración de aluminio o de hierro, en la fase líquida (Renou et al., 2008). De 2.4 se puede observar que la Tabla las condiciones experimentales más sobresalientes son la dosificación de FeCl<sub>3</sub>, pH y los tiempos de coagulación-floculación las cuales fueron utilizadas para las condiciones experimentales de este trabajo.



Tratamíento de lixíviados mediante procesos de oxidación avanzada Fenton y Solar-Fenton en fase homogénea



Autor	Dosis, Fecl₃ mg/L	DQO, mg/L	DBO₅, mg/L	pHi	Tiempo reac, min	Mezcla rápida, min	Mezcla rápida rpm	Floculación, min	Floculación, rpm	% Rem DQO
Amokrane <i>et al</i> ., 1997	2000	4100	200	8.3	15	-	-	15	40	55
dimadopolus et al., 1994	800	5690	2215	4.8	30	-	-	-	-	56
Agustiono et al., 2006	300	-	-	9	-	-	-	-	-	
Tatsi <i>et al</i> ., 2003	1500	5350	1050	10	60	5	200	55	60	80
Marañon, <i>et al</i> ., 2008	200-500	13500	-	3.8	1470	30	4350	1440	-	26.4
Zgajnar <i>et al</i> ., 2009	1000	-	-	5-7.6	-	15	-	-	-	28
Renou <i>et al</i> ., 2008	200-1200	1200-1500	-	6.8-7.5	-	-	-	-	-	39
Yoon <i>et al</i> ., 1998	800-1000	-	-	5	25	5	200	20	20	-

Tabla 2.4 Condiciones experimentales de Coagulación-Floculación

- La dosificación de Cloruro de Hierro se encuentra en el intervalo de 200-2000, en la revisión se presenta que los mejores resultados se alcanzan con dosis de 1000-2000.
- El pH tiene un efecto marcado en el desempeño de los coagulantes ya que un pH adecuado promueve la buena formación de flóculos, para las sales de Hierro siendo el pH optimo para lixiviados de 4-5.
- La mezcla rápida, la floculación y los gradientes asociados son parámetros que no se encuentran estandarizados para los lixiviados ya que cada autor presenta valores diferentes, la mezcla rápida en la literatura, es de máximo 1 minuto y los tiempos de floculación son al menos 20 min, al observar la tabla anterior podemos ver que la floculación puede durar desde15-1440 minutos.

#### 2.3.1.4 Stripping amoniacal

El stripping o fraccionamiento amoniacal es uno de los métodos utilizados para eliminar el nitrógeno amoniacal en las aguas residuales (Cheung *et al.*, 1997). Se basa en un proceso de aireación por el cual se eliminan los gases disueltos en un agua residual o un lixiviado. Como puede verse en la ecuación 2.1. los iones amonio en medio acuoso, se encuentran en equilibrio con el amoniaco. Al aumentar el pH por encima de 7, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, favoreciéndose la formación de amoniaco, el cual puede ser extraído como gas agitando el influente arrastrando por el aire alimentado:





#### Ecuación 2.1

En la Figura 2.3 se muestra una torre de flujo ascendente para la extracción de nitrógeno amoniacal.

Aumentando el flujo de aireación se consigue aumentar la eficacia de eliminación del nitrógeno amoniacal hasta un 93%, pero a su vez se incrementará el costo de la operación y, por tanto, será necesario estudiar la rentabilidad del proceso antes de su implementación. Se han realizado estudios en los que se obtienen remociones de NH<sub>3</sub>-N en el rango de 85-95% con concentraciones que van desde 220 hasta 3,260 mg/L. La reducción de DQO, sin embargo es relativamente baja de 47% con concentraciones que van desde 500 a 47,800 mg/L. Antes del tratamiento se puede ajustar el pH entre 11-12 para mejorar la eliminación de NH<sub>3</sub>-N. Una de las ventajas que tiene este proceso es que es posible cumplir con la norma de descarga de NH<sub>3</sub>-N de amonio utilizando extracción. A pesar de sus ventajas, los inconvenientes principales son el impacto ambiental debido a la liberación de gas NH<sub>3</sub>-N a la atmósfera. Por lo tanto, hay una necesidad de tratamiento posterior por los gases con HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lo que aumenta el costo operacional de tratamiento de residuos (Li et al., 1999; Tanaka et al., 2002).



Figura 2.3 Torre de extracción de nitrógeno amoniacal de flujo ascendente

#### 2.3.1.5 Oxidación química

La oxidación química es un método ampliamente estudiado para el tratamiento de efluentes que contienen compuestos refractarios como es el caso de los lixiviados de relleno sanitario o vertedero. La reducción de DQO en lixiviados es aproximadamente del 48%, sin embargo dan excelentes resultados en la remoción de hierro y color. El porcentaje de remoción de DQO es en general de 20-50%. Ambos, ozono y peróxido





de hidrógeno, son preferibles al cloro porque al oxidarlos no producen subproductos clorados o trihalometanos (THM) (Fraser et al., 1883). Para la reducción de DQO puede ser mucho mejor la combinación ( $H_2O_2$  / $O_3$  o la adición de un sistema de irradiación (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV). Varios autores (Wable et al., 1993; Bigot et al., 1994; Schulte et al., 1995) han reportado que la eficiencia de remoción para materia orgánica alcanza hasta el 90% para el proceso de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En cuanto al proceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV la proporción de DBO<sub>5</sub>/DQO se ha incrementado significativamente de 0.1 a 0.45 (Qureshi et al., 2002). Además Steensen (1997), informó que hay una disminución de DQO de un 85-90% con un tratamiento previo biológico para lixiviados. Con el proceso de Fenton y foto-Fenton permiten una disminución de DQO respectivamente 45-75% y 70-78%, se han reportado que mediante el proceso de Fenton se tiene una mejora de biodegradabilidad DBO/DQO obteniendo relaciones de 0.5. Sin embargo, las desventajas comunes de los POAs es la alta demanda de energía eléctrica para los dispositivos tales como ozonizadores, lámparas UV, y ultrasonidos. Además de que algunos de los productos de la oxidación intermedia pueden hacer que aumente la toxicidad de los lixiviados. Sin embargo, algunas de las ventajas que presenta el proceso de Fenton son que tecnológicamente es sencillo, no hay transferencia de masa limitación (en cuanto a la naturaleza homogénea) y el hierro y el peróxido de hidrógeno son económicos.

#### 2.3.1.6 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso de tratamiento avanzado en el cual, iones de una especie dada son reemplazados de un material de intercambio insoluble por iones de una especie diferente en solución.

En el caso de los compuestos orgánicos de bajo peso molecular (típicos en lixiviados jóvenes), se tienen bajas eficiencias de remoción. En cambio, se tienen mejores remociones de DQO a partir de efluentes provenientes de sistemas de tratamiento aerobio, debido a la afinidad que presentan las resinas. El carbón activado en combinación con resinas de intercambio iónico puede ser efectivo para remover compuestos orgánicos refractarios residuales en lixiviados (Romero-García, 2000).

Por otro lado, los iones más difíciles de remover son K<sup>+</sup>, Na <sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup> y Mg<sup>++</sup>. Bajo condiciones de equilibrio y en un proceso por lotes, se ha logrado remover un 95% de dichos iones en el tratamiento de lixiviados. Cuando en el efluente se tienen concentraciones inferiores a <1000 mg/L de los iones antes mencionados, el intercambio es más económico que la ósmosis inversa, lo contrario sucede cuando se tienen concentraciones en exceso >1500mg/L (McBean, 1995).





#### 2.3.2 Procesos de membrana

### 2.3.2.1 Microfiltración (MF)

La MF es un método eficaz para eliminar los coloides en suspensión, por ejemplo, se puede utilizar como pre-tratamiento de otro proceso de membrana (UF, NF y OI) (Renou *et al.*, 2008). Con estos métodos se logra la completa purificación de los lixiviados, obteniéndose un efluente con muy bajos niveles de contaminación que cumplen con los valores estándar de descarga a cuerpos de agua o para recarga de acuíferos (Amokrane *et al.*, 1997).

#### 2.3.2.2 Ultrafiltración (UF)

La UF es eficaz para eliminar macromoléculas y partículas por lo que este proceso puede ser utilizado como una herramienta para fraccionar la materia orgánica y así evaluar la masa molecular preponderante de compuestos contaminantes orgánicos en un lixiviado dado (Tabet *et al.*, 2002). La ultrafiltración ha demostrado ser efectiva para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios, siempre y cuando sea precedida por procesos fisicoquímicos como coagulación-floculación o precipitación (Romero-García, 2000).

### 2.3.2.3 Nanofiltración (NF)

La tecnología de NF ofrece un acercamiento versátil para lograr objetivos múltiples de calidad del agua, tales como el control de una gran variedad y cantidad de contaminantes orgánicos, inorgánicos, y microbianos (Peters *et al.*, 1998). Pocos estudios mencionan el uso de NF para el tratamiento de lixiviados. Los métodos físicos fueron utilizados en combinación con la nano filtración y se logró la eliminación de compuestos refractarios en lixiviados en términos de DQO de 70-80%. Por ejemplo, en un estudio llevado a cabo por Trebouet (2000), en Francia, las membranas de nanofiltración presentaron una gran eficacia en el tratamiento y depuración de los lixiviados de vertedero, de manera que los parámetros del lixiviado se ajustaban a los requerimientos legales específicos de la zona, concretamente Saint Nazaire. En este estudio se realizó un pretratamiento de coagulación-filtración del lixiviado, que aumentaba el rendimiento de la nanofiltración hasta reducciones del 80% y 98% en la DQO y DBO<sub>5</sub>, respectivamente.

### 2.3.2.4 Ósmosis Inversa (OI)

La viabilidad de la ósmosis inversa en lixiviados de rellenos sanitarios está altamente condicionada por la elección del pretratamiento aplicado, ya que requiere de una calidad muy alta de alimentación. Los pretratamientos biológicos son a menudo ineficaces. Por el contrario. La precipitación con cal o la coagulación podrían ser




pretratamientos adecuados para la ósmosis inversa (Romero-García, 2000). Con la ósmosis inversa se logra un 95% de eliminación en DQO y SDT, sin embargo, no hay que olvidar que estos procesos son de los más costosos por el hecho de que las membranas se saturan rápidamente y generan lodos difíciles de disponer porque concentran contaminantes.

#### 2.3.3 Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Glaze *et al.*, (1987) definió a los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) como aquellos que involucran la formación *in situ* de especies o radicales altamente reactivos (especialmente radicales hidroxilo) en cantidades suficientes para producir la oxidación de los contaminantes presentes en el influente. Los POA se presentan como una alternativa eficaz para la mineralización de compuestos orgánicos recalcitrantes en los lixiviados por su elevada capacidad y velocidad de oxidación. Sin embargo, estas técnicas aplicadas a gran escala, generalmente, no son aceptables económicamente. La combinación de los POA con tratamientos biológicos reduciría los costos considerablemente, pero la compatibilidad de los dos procesos debe ser probada (Essam *et al.*, 2007).

Los POA son considerados como unos de los más poderosos tratamientos para degradar los compuestos recalcitrantes que contienen los lixiviados estabilizados. Durante este tratamiento, los compuestos orgánicos son convertidos, por la acción de los radicales hidroxilos, en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O o se transforman en compuestos menos peligrosos susceptibles de ser eliminados usando tratamientos biológicos. Debido a la gran variedad de POA y configuraciones que se han desarrollado de éstos, su clasificación es compleja y difícil de definir. De forma general, se dividen según las condiciones de presión y temperatura, catalizador, agente oxidante y fuente reactiva de energía. Se entiende por fuente reactiva de energía como aquel aporte energético que tiene un efecto químico o físico sobre la reactividad y efectividad general del proceso de degradación vía radicales . En la Figura 2.4, se esquematizan las variantes que pueden presentar los procesos de oxidación avanzada junto con las denominaciones comúnmente empleadas. Esta clasificación se basa en los procesos más comúnmente utilizados, con los catalizadores o semiconductores usados dentro de las aplicaciones ambientales (Méndez et al., 2006).



Tratamiento de lixíviados mediante procesos de oxidación avanzada Fenton y Solar-Fenton en fase homogénea





Condiciones de P y T/Catalizador/Agente oxidante/Fuente reactiva de energía/ Denominación

Figura 2. 4 Clasificación según las condiciones de de P y T, presencia o no de catalizador agente oxidante, fuente reactiva de energía y varias denominaciones comúnmente aplicadas en los Procesos de Oxidación Avanzada (Méndez *et al.,* 2006)





De entre todos los procesos de oxidación avanzada, son de especial interés aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar, ya que se eliminaría la desventaja del consumo de energía mediante lámparas u otros dispositivos de aporte de energía, puesto que éstas son sustituidas por la energía del Sol.

Algunas ventajas de los POA con y sin luz solar respecto a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales son las siguientes:

- Generalmente se consigue la oxidación del contaminante, en algunos casos oxidación parcial porque se degradan hasta obtener ácidos carboxílicos y en otros casos se mineralizan para producir dióxido de carbono y agua.
- En algunos casos no se generan sedimentos o lodos que requieran tratamientos posteriores.
- Son muy útiles para transformar contaminantes recalcitrantes a los tratamientos biológicos, después del tratamiento los compuestos remanentes son mas biodegradables.
- En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos de tratamiento (por ejemplo la incineración).
- Son sistemas de tratamiento que pueden ser modulares, compactos y totalmente automatizables, permitiendo la posibilidad de operar tanto en continuo como en lotes.
- Operan en rangos de concentraciones donde los sistemas convencionales no son factibles.

Los procesos de oxidación avanzada son especialmente útiles como pretratamiento para incrementar la biodegradabilidad de un agua o como proceso de postratamiento para mejorar las características de algunos efluentes de aguas residuales, antes de su descarga en cuerpos receptores.

La eficiencia de estas técnicas se debe en gran medida, como se ha indicado anteriormente, a la participación del radical hidroxilo, que proporciona procesos termodinámicamente más favorables y velocidades de oxidación superiores, que empleando otros métodos de oxidación. El radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar con velocidades significativamente más rápidas que las de oxidantes alternativos como el ozono.





#### 2.3.3.1 Radical Hidroxilo

Una característica común de los procesos de oxidación avanzada es que se basan en la producción de radicales hidroxilo ( ). Este radical, principal responsable de la oxidación de compuestos o materia orgánica.

El radical hidroxilo es una especie de tiempo de vida corto, inferior a los 70 ns en agua (Land *et al.*, 1967) y reacciona prácticamente en el mismo momento de su generación. El radical hidroxilo es el segundo reactivo oxidante de mayor potencial redox (2.80 eV), sólo por debajo del flúor (Tabla 2.5).

Especie	Poder de oxidación (V°)	Poder de oxidación relativo (Cl <sub>2</sub> )
Flúor	3.06	2.25
Radical hidroxilo	2.80	2.05
Ozono	2.08	1.52
Peróxido de hidrógeno	1.78	1.30
Permanganato de potasio	1.70	1.25
Ácido hipocloroso	1.49	1.10
Cloro	1.36	1.00
Dióxido de cloro	1.27	0.93
Oxígeno	1.23	0.90

Tabla	2.5 Potenciales	de	oxidación	de	distintas	especies	Martínez	v López	et al	. 2001
abia	2.01 0101010100	uc	UNIGOUDIT	uc	uistiintas	copecies	martinez	y Lopoz	. <i>oi ui</i> .,	, 2001

El radical hidroxilo actúa de manera no selectiva sobre los compuestos orgánicos (Pignatello *et al.*, 2006) mediante los siguientes mecanismos:

1. Por abstracción de un átomo de H proveniente de enlaces C-H, N-H o O-H, formando agua;

#### Ecuación 2.2

2. Por adición electrofílica del radical a un doble enlace C-C o al anillo aromático (es decir, por hidroxilación):



Ecuación 2.4





3. Por transferencia electrónica aunque esta vía sucede raramente con compuestos orgánicos.

Las reacciones por abstracción de átomo de hidrógeno son típicas en presencia de alcanos y alcoholes (siendo la constante de velocidad de la reacción de alrededor de 10<sup>6</sup>-10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>), mientras que las reacciones de adición electrofílica se da para olefinas y aromáticos (siendo la constante de velocidad de la reacción entorno a 10<sup>8</sup>-10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) (Cortes *et al.*, 2008).

De entre los compuestos aromáticos, los que presentan grupos activantes – del anillo aromático reaccionan más rápidamente que los que tienen grupos desactivantes , y los monosustituidos lo hacen con mayor rapidez que los polisustituidos. Los sustituyentes activantes orientan la entrada del radical hidroxilo en las posiciones orto y para, mientras los sustituyentes desactivantes orientan en posición meta. El mecanismo de reacción de los radicales hidroxilos con los compuestos sustituidos está descrito en presencia y ausencia de oxígeno. Los ataques sucesivos de los radicales sobre el anillo aromático lo debilitan de tal manera que llegado a un punto se produce la apertura o rotura, con la liberación de compuestos alifáticos insaturados como los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos (Cortes *et al.*, 2008).

Después de la adición del radical hidroxilo se generan los radicales libres que reaccionan con moléculas de oxígeno y generan peroxiradicales, produciendo reacciones en cadena que finalizan con la mineralización completa del contaminante (Cortes *et al.*, 2008).

#### 2.3.3.2 Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es un oxidante muy interesante dentro de los oxidantes convencionales más utilizados y es cada vez más utilizado debido a que no produce compuestos clorados, su uso no genera precipitados y se descompone en agua y oxígeno que aumentan la biodegradabilidad del efluente. Además, el peróxido de hidrógeno no es biocida, por lo que no afecta a un tratamiento biológico posterior. Debido a lo anterior, el peróxido de hidrógeno es un oxidante ambientalmente aceptable para el tratamiento de las aguas a las que se añade, ya que no introduce agentes extraños en el medio de reacción y, además, es totalmente miscible en agua por lo que no soporta problemas de solubilidad.





Actualmente, el peróxido de hidrógeno está siendo ampliamente utilizado por la industria como oxidante siendo más fuerte que el cloro o el permanganato. Es usado en la eliminación de color, y se aplica ampliamente como agente blanqueador en las industrias textiles. Dependiendo de las condiciones de reacción y de las especies presentes en el medio, el peróxido de hidrógeno puede reaccionar de forma directa o tras haberse disociado en radicales ( ) (Neyens y Beayens, 2003; Andreozzi, *et al.*, 1999):

Varias formas que se utilizan para producir radicales hidroxilo se ilustran a continuación:

• Reacción de peróxido de hidrógeno y Ozono (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>):

#### Ecuación 2.5

• Activación de peróxido de hidrógeno por luz ultravioleta (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV):

Ecuación 2.6

En la Figura 2.4 se puede observar el principio básico de la oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta.



Figura 2.4 Ataque la radiación ultravioleta y de los radicales hidroxilo a un contaminante orgánico. http://www.gunt.de/download/chemical%20oxidation\_spanish.pdf

 Descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno por una sal de hierro (reacción de Fenton):

Ecuación 2.7





El radical hidroxilo, por sí solo, no reacciona con algunos contaminantes orgánicos, por ejemplo, no lo hace con el ácido benzoico ni con el fórmico. Sin embargo, ha sido eficaz en la oxidación de varios compuestos orgánicos nitrogenados y sulfurados, obteniéndose como productos de reacción sustancias menos tóxicas.

En la última reacción, mejor conocida como reacción de Fenton, la carga de contaminante se trata con una combinación de peróxido de hidrógeno y una sal disuelta de hierro II, típicamente a presión atmosférica y temperatura ente 20° C y 40°C. Teniendo como ventaja ante otros procesos que es tecnológicamente más sencillo, con menor costo y las especies de peróxido y hierro son consideradas ambientalmente amigables. (Neyens y Beayens, 2003; Andreozzi, *et al.*, 1999).

#### 2.3.4 Reacción de Fenton

El mecanismo propuesto por (Barb, 1949), (Barb, 1951 a) y (Barb, 1951 b) para la descomposición de en solución ácida y en ausencia de un compuesto orgánico consiste de 7 reacciones secuenciales. Algunos han incluido una octava reacción sin embargo es extremadamente lenta (Koppenol, 1978) en comparación a las otras, por tanto ésta es la que define el tiempo de reacción de todo el proceso (Baeyens, 2003). El mecanismo es el siguiente:

Ecuación 2.8 Ecuación 2.9 Ecuación 2.10

- A pH <3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe (III) descompone en y a través de un mecanismo en cadena
  - Ecuación 2.11 Ecuación 2.12 Ecuación 2.13 Ecuación 2.14 Ecuación 2.15



Tratamíento de líxívíados mediante procesos de oxídación avanzada Fenton y Solar-Fenton en fase homogénea



El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes orgánicos, ya que genera radicales pero en exceso de iones , puede atraparlos al igual que los halógenos, el mismo o el radical perhidróxilo

#### Ecuación 2.16

Actualmente se cree que otras especies de Fe (IV) o Fe (V) (como FeO<sup>3+</sup> y complejos de ferrilo), son en realidad los agentes activos del proceso. En presencia de exceso de peróxido, la concentración de Fe<sup>2+</sup> es pequeña con relación a la de Fe<sup>3+</sup>, ya que la reacción 2.15 es más lenta que 2.14. Ambos radicales el y el reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo .La constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con es alta, y el Fe (II) se oxida a Fe (III) en segundos o minutos en exceso de .El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe (II); como contrapartida, las sales de Fe (III) producen una concentración estacionaria de Fe (II) (Domènech *et al.*, 2001).

#### 2.4 Tipos de procesos de Fenton

El proceso de Fenton se puede clasificar principalmente por la forma en que se aplica en: fase homogénea (Fentón clásico) y en fase heterogénea que utiliza como catalizadores másicos y soportados (en zeolitas, membranas de nafion, resinas etc.) de hierro.

Así como también las clasificaciones del proceso Fenton, se basan en el aporte de energía, como son Foto-Fenton o Fenton asistido con luz UV y Solar-Fenton y SonoFenton.

#### 2.4.1 Fenton clásico o en fase homogénea

Este proceso consiste en la generación de radicales hidroxilo mediante la reacción de peróxido de hidrógeno en presencia de una sal de un metal de transición que actúa como catalizador (Sawyer, 1997). Por lo general se utiliza una sal de hierro (cloruro o sulfato ferroso) debido a que es muy abundante en la tierra son fácilmente manipulables y amigables al medio ambiente junto con el peróxido de hidrógeno (Rodríguez, 2004). Aunque también se puede utilizar sales de Cu (II), Co (II) y Mn (III) al ser metales de transición. Una ventaja importante es que no se genera ningún subproducto peligroso o persistente como consecuencia de la reducción del agente que oxida (Hiu *et al.*, 2008). Además no existe una limitación de transferencia de masa





debido que es un sistema homogéneo, y el diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencilla.

Una limitante es la lenta velocidad de formación de radicales y su potencial de ser atrapados por un exceso de iones Fe<sup>2+</sup>. También requiere de una alta concentración de iones Fe<sup>2+</sup> lo cual provoca una generación de lodos significativa y la floculación de las moléculas contaminantes. Usa altas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> muy por encima de la relación estequiométrica, para aumentar la reacción y evitar la oxidación de los productos intermedios que muestran una mayor toxicidad de los contaminantes primarios. Por otra parte, las altas concentraciones de hierro son necesarias para mejorar el índice de producción de

Este sistema se ve beneficiado a pH ácidos ya que facilita la solubilidad del ion ferroso y evita su precipitación, por eso a pH elevado se forman complejos de hierro que forman flóculos que se separan por sedimentación, formando lodos siendo una desventaja debido a una pérdida de catalizador (Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>), demandando así una mayor cantidad de hierro y peróxido en el medio, ésta se puede dar por dosificación periódica o al inicio de la reacción. Varios autores como Bigda et al., (1995) y Zhang et al., (2005) han demostrado que el pH es uno de los principales factores que limitan el rendimiento del proceso de Fenton en el tratamiento de aguas residuales, en los lixiviados crudos el pH se encuentra en valores cercanos a 8, por lo que para aplicar el proceso de Fenton es necesario acidificar el medio con ácidos fuertes concentrados como el (HCI) o en la mayoría de los casos ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o para mantener un control continuo de pH para mantener un valor dado, generalmente pH 2-3. En la Tabla 2.5 y Tabla 2.7 se resumen las condiciones de reacción del proceso de Fenton homogéneo para diversos experimentos con lixiviados y contaminantes modelo a escala laboratorio, las cuales se analizaron para definir las condiciones para este estudio.



Referencia	Contaminante	DQO mg/L	DBO₅ mg/L	COT mg/L	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> mg/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg/L	рН	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe	Tiempo min	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO mg/mg	Fe/DQO mg/mg	DBO/DQO	% Remoción DQO
(Kapetanios, 1992)	Lixiviado	*	*	417	1250	1,000	*	*	*	*	*	*	*
(Shulte .,1995)	Lixiviado	*	*	*	*	1,600	*	*	*	*	*	*	50
(Chang,1996)	Lixiviado	640	*	*	184	10,000	*	8.9	*	3.13	1.58	*	50
	Lixiviado	2020	270	*	800	200	*	*	*	*	1.4	*	60
	Lixiviado	2130	*	*	294	200	*	1.1	*	0.13	0.2	*	70
(Bae ,1997)	Lixiviado	1200	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.15	63
	Lixiviado	1100	*	*	9000	900	*	1.6	*	1.3	1.3	*	63
(Kim,1997)	Lixiviado	1150	5	*	56	2440	*	*	*	*	0.05	*	70
(Huh ,1997)	Lixiviado	2000	87	*	120	1,500	*	*	*	*	0.06	0.58	59
(Henrysson, 1998)	Lixiviado	330	<8	*	20	88	*	*	*	*	0.06	0.3	72
	Lixiviado	338	*	*	20	10	*	0.8	*	0.4	0.08	*	72
(García,2000)	Lixiviado viejo, México	3800	320	41.2	1000	1,000	3.7	1.6	30	*	0.26	*	20.7
(Hwang,2000)	Lixiviado viejo	1500	30	*	645	1,650	*	*	*	*	0.43	*	75
(Lau ,2001)	Lixiviado	1500	*	*	300	200	*	1.1	*	0.19	0.29	*	70
	Lixiviado	1500	75	*	300	200	*	*	*	*	0.2	*	14
(Kim,2001)	Lixiviado	1800	*	*	1500	1,500	*	1.6	*	1.85	1.85	*	45
	Lixiviado	1800	*	*	1500	600	*	0.7	*	0.64	1.6	*	69
	Lixiviado	1800	225	*	200	1,500	*	*	*	*	0.11	0.22	52
(Lopez ,2004)	Lixiviado viejo	10540	*	*	830	10,000	3	19.8	120	1.58	0.13	*	60
	Lixiviado	10540	2300	*	830	1,000	*	*	*	*	0.08	0.5	60
(Rivas ,2004)	Lixiviado intermedio	3530	*	*	558	34,000	3.5	100	200	12	0.2	*	90
(Erden ,2004)	Lixiviado	22400	*	*	2500	2,500	*	1.6	*	*	0.14	*	79
(Turan ,2004)	Lixiviado	*	*	*	1800	1,200	*	1.1	*	*	*	*	85
(Calli ,2005)	Lixiviado	2300	*	*	1000	2,000	3.5-4	2	180	*	0.43	*	85
	Lixiviado joven	2000	*	*	1000	2,000	<4	3.3	*	1	0.5	*	85
(Zhang,2005)	Lixiviado Delaware	8249	*	2207	2792	41,887	2.5	15	30	*	0.33	*	60
	Lixiviado viejo	4021	*	*	2790	5,100	2.5	3	90	1.27	0.69	*	68.2
(Trujillo,2006)	Aguas residuales de compostaje, Barcelona	132	71000	*	*	*	<4	*	60	*	0.1	0.04	77
	Lixiviado Barcelona	177	87000	*	*	*	<4	*	60	*	0.1	0.23	75
(Shoda ,2008)	Aguas residuales	5000	*	*	4312	5,250	4	1	30	1.05	0.86	*	94

Tabla 2.6 Condiciones para el tratamiento de lixiviados y contaminantes modelo por Fenton homogéneo

\*N.R. (No reportado en la literatura)







Referencia	Contaminante	DQO O₂mg/L	DBO5 mg/L	COT mg/L	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> mg/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg/L	рН	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe	Tiempo min	H₂O₂ /DQO mg/mg	Fe/DQO mg/mg	DBO/DQO	% Remoción DQO
(Renou,2008)	Lixiviado	1500	75	*	300	200	*	*	*	*	0.2	*	70
	Lixiviado	*	*	*	*	2,200	*	*	*	*	*	*	55
	Lixiviado	1800	225	*	1500	1,200	*	*	*	*	0.83	0.27	45
(Primo,2008)	Lixiviado viejo	3823	680	2120	2000	15,000	3	7.5	60	*	0.05	*	58
	Lixiviado viejo	3823	680	2120	1000	15,000	3	15	60	*	*	*	64
	Lixiviado viejo	3823	680	2120	2000	15,000	3	*	60	*	*	*	69
(Angustiono . <i>et al</i> .,2009)	Lixiviado viejo	8000	*	*	1500	3,000	3	3.3	60	0.38	0.19	*	88
(Gotvajn,2009)	Lixiviado viejo	3400	600	*	16755	10,200	4	1	30	*	4.9	*	86
	Ácido acético	475	*	*	44.68	1,675	3	37.5	60	*	0.09	*	20
	Ácido oxálico	475	*	*	44.68	1,675	3	37.5	60	*	0.09	*	10
(Hermosilla.,2009)	EDTA	475	*	*	44.68	1,675	3	37.5	60	*	0.09	*	10
	4-nitrofenol	475	*	*	44.68	1,675	3	37.5	60	*	0.09	*	75
	Fenol	475	*	*	44.68	1,675	3	37.5	60	*	0.09	*	75
	Lixiviado combinado	3299	*	*	2790	2,550	2.5	1.5	60	0.77	0.85	*	70
(Li,2009)	Lixiviado joven, China	250	15	1600	8	1,000	3.5	125	330	*	0.03	*	41
(Novelo,2010)	Lixiviado Mérida, México	9080	647	2266	1000	600	4	0.6	20	*	0.11	*	78
(Li,2010)	Lixiviado viejo, China	580	15	*	536	1,276	5.9	2.38	331	*	0.92	0.21	72
	Lixiviado viejo	577.5	*	*	536	1,276	6	2.38	331	*	0.92	*	72.8

Tabla 2.7 Condiciones de reacción para tratamiento de lixiviados y contaminantes modelo por Fenton homogéneo

\*N.R. (No reportado en la literatura)







### 2.4.2 UV-Fenton (foto-Fenton)

Se ha reportado que la presencia de una fuente de luz UV acelera la degradación de contaminantes en la reacción de Fenton, este proceso recibe el nombre de foto-Fenton (Pignatello *et al.*, 2006). En este caso la formación de Fe (II) a partir de Fe (III) es posible a través de una reacción de foto-reducción (Sarria *et al.*, 2003).

Ecuación 2.17

La ecuación anterior podría considerarse como el proceso en general, por otro lado al tomar la ecuación 2.17, donde se forma un complejo de hierro a partir del peróxido, el cual se disocia en presencia de luz de la siguiente forma:

Ecuación 2.16

Ecuación 2.19

De esta manera, se puede mantener una concentración de Fe<sup>2+</sup> en el medio pues se regenera, esto se logra mediante la radiación con luz ultravioleta (UV) considerando longitudes que van desde 300-400 nm (Arslan 2001) y de luz solar. Una descripción más detallada del proceso foto-Fenton involucra a varios complejos de hierro (los posibles ligandos L son , carboxilatos...) que, cuando están excitados, presentan transiciones de transferencia de carga ligando-metal como se describe a continuación en la ecuación 2.20, alcanzando la producción de los deseados radicales

#### Ecuación 2.20

Por otro lado, se observó también que el ión férrico acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno ya que la fotólisis directa de soluciones ácidas de produce radicales (Pignatello *et al.*, 2006) y pequeñas cantidades de radicales . Por esto son más convenientes las lámparas de mercurio o arcos de Xe/Hg:

Ecuación 2.21

Ecuación 2.22

Algunos autores coinciden en que este proceso se da cuando la longitud de onda es del tipo de radiación UV-C de onda corta con un intervalo de  $\lambda$ =200-280 nm y una energía por fotón entre 4,43 y 6,20 eV; la longitud que es más utilizada es  $\lambda$ =254 nm. Algunos autores (Kang, 2000; Feng 2003; Rodríguez 2003) reportan que la lámpara UV



a 254 nm es más eficiente en comparación con la lámpara negra policromática (300-400nm) y una lámpara de xenón (300-560 nm). Feng (2003) menciona que la longitud de onda de 254 nm es más conveniente en la mineralización del rojo HE-3B, y que la regeneración de hierro se ve mejorada conforme se reduce la longitud de onda; así la reducción de la longitud de onda de 360 nm a 313 nm aumenta el rendimiento cuántico de 0.017 a 0.14 (Feng 2003). Ya que se ha introducido en este punto el concepto de irradiación con luz UV, se puede decir que la fotólisis fue el primer método fotoquímico utilizado en el tratamiento de aguas contaminadas. La radiación UV comprende energías que van desde 300 KJ Einstein<sup>-1</sup> (radiación UV-A o de onda larga, y con 1 Einstein= 1 mol de fotones = a 1200 KJ Einstein<sup>-1</sup> (UV del vacío), como se muestra en la Tabla 2.8.

Radiación	Abreviatura	λ (nm)	Energía (KJ Einstein <sup>-1</sup> )
Infrarrojo	IR	>780	<155
Visible	Vis	780-400	155-300
Onda larga	UV-A	400-315	300-377
Onda media	UV-B	315-280	377-425
Onda corta	UV-C	280-100	425-1198

Tabla	2.8 Tipo de	e radiación y	energía asociada	(Cortés	et al.,	2008)
-------	-------------	---------------	------------------	---------	---------	-------

El proceso de foto-Fenton con luz UV tiene costos de operación menores que muchos de los otros procesos de oxidación. Por ejemplo la ozonización requiere costos en los generadores para la producción *in situ* mientras que el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) usando para la fotocatálisis es caro y difícil de separar de la solución final del tratamiento. El proceso de foto-Fenton requiere productos químicos relativamente económicos y fáciles de transportar (sales de hierro y peróxido de hidrógeno) y una fuente de luz barata como el sol. Algunos autores coinciden en que el aumento de potencia en el proceso mejora el rendimiento del proceso Fenton (Kang 2000), por ejemplo en el trabajo de Hermosilla (2009) se mejora la degradación de COT: 20-25% para el proceso convencional, 55% para foto-Fenton con lámpara UVC de 100 W y 80% con lámpara UVC de 450 W.

La reacción de foto-Fenton se introdujo a principios de los 90 como tecnología de tratamiento de aguas residuales (Kochany, 1991). Más tarde se aplicó esta técnica en aguas que contenían diferentes contaminantes como plaguicidas clorados (Ballesteros, 2009; Huston *et al.*, 1999; Malato *et al.*, 2003, Oller *et al.*, 2008), herbicidas





(Doménech, 2001), efluentes textiles (Pérez, 2002) y otros compuestos orgánicos que son poco biodegradables (Waite, 2002).



# Tratamíento de líxíviados mediante procesos de oxídación avanzada Fenton y foto-Fenton en fase homogénea

					ioo y ugua proparada (									i uturuj.	
Referencia	Contaminante	DQO mgO₂/L	DBO₅mg/L	COT mg/L	UV potencia nominal (W)	λ (nm)	рН	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> mg/L	H₂O₂ mg/L	Tiempo min	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO mg/mg	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> molar	Fe <sup>2+</sup> /DQO molar	%Remoción DQO	%Remoción COT
(Sandoval ,2007)	Lixiviado Michoacán México	4295	220	1488	*	*	3	377.54	2125	*	1	1.25	0.0879	73	83
(Kim, 1997)	Lixiviado	1150	5	*	1000	*	*	56	1150	*	1	*	0.05	70	*
(Vogelpohl ,1998)	Lixiviado	1150	*	*	*	315-400	*	72	1150	*	1	*	*	70	*
	Lixiviado	440	*	*	*	315-400	*	31	660	*	1.5	26	0.0705	80	*
(Renou ,2008)	Lixiviado	440	*	*	*	315-400	*	30	440	*	1	35	*	78	*
	Lixiviado viejo	3823	680	2120	100	200-600	3	2000	15000	60	3.92	*	*	77	*
( Primo ,2008)	Lixiviado viejo	3823	680	2120	100	200-600	3	1000	5000	60	1.31	*	*	66	
	Lixiviado viejo	3823	680	2120	100	200-600	3	2000	15000	60	3.92	*	*	81	
	Ácido acético	475	*	*	100	100-400	3	44.68	1675.5	60	3.53	*	0.094	20	
	Ácido oxálico	475	*	*	100	100-400	3	44.68	1675.5	60	3.53	*	0.094	23	18
	EDTA	475	*	*	100	100-400	3	44.68	1675.5	60	3.53	*	0.094	22	0
(Hermosilla, 2009)	4-nitrofenol	475	*	*	100	100-400	3	44.68	1675.5	60	3.53	*	0.094	84	55
	Fenol	475	*	*	100	100-400	3	44.68	1675.5	60	3.53	*	0.094	86	60
	Ácido acético	475	*	*	400	100-400	3	44.68	1675.5	60	3.53	*	0.094	23	3
	Ácido oxálico	475	*	*	400	100-400	3	44.68	1675.5	60	3.53	*	0.094	100	80
	EDTA	475	*	*	400	100-400	3	44.68	1675.5	60	3.53	*	0.094	60	43
	4-nitrofenol	475	*	*	400	100-400	3	44.68	1675.5	60	3.53	*	0.094	100	80
	Fenol	475	*	*	400	100-400	3	44.68	1675.5	60	3.53	*	0.094	98	80
( Feng ,2003)	Colorante rojo Se - 3B	*	*	*	16	254	3	273	500	120	*	*	*	*	76
( Ballesteros, 2009)	Combinación de 4 pesticidas comerciales	180	*	*	*	*	2.7	200	558.5	130	3.1	*	1.11	56	*
	4-clorofenol	*	*	730	400	300-400	2	1.39	5585	30	*	*	*	*	90
(Bauer ,1999)	Lixiviado	*	*	558	*	*	*	84.33	10612	100	*	*	*	*	83
	Aguas residuales de la industria plástica	*	*	83	*	*	*	84.33	10612	360	*	*	*	*	73
( Kang ,2000)	Combinación de PVA y colorante R94H	300	*	*	64	100-400	4	200	100	60	0.33	*	*	80	*
(Kim, 2001)	Lixiviado viejo	1150	*	*	*	*	*	56	2438	*	3.03	1	0.07	70	*
(Lau,2001)	Lixiviado	513	*	*	*	*	*	*	800	*	2.19	*	*	71	*

Tabla 2.9 condiciones de reacción para el tratamiento de lixiviados y agua preparada con contaminantes modelo tratados por el proceso UV-Fenton homogéneo. Nota \* NR (No reportado en la literatura)







#### 2.4.3 Foto-Fenton Solar

El desarrollo de esta tecnología se inició a finales de los años 80, partiendo de diseños y sistemas ya existentes para procesos térmicos de baja y media temperatura (fundamentalmente colectores cilindro-parabólicos y sistemas sin concentración). Básicamente las modificaciones iniciales de estos equipos existentes consistieron en cambios en el reflector solar y en el receptor dado que éste debe de ser transparente a la luz para poder introducir los fotones dentro del fluido que se requiere tratar. Debe notarse que éstos son procesos fotólicos, a diferencia de los procesos térmicos preexistentes de aprovechamiento de la energía solar (Blanco et al., 2000; Doménech *et al.*, 2001). Como se puede observar en la Figura 2.5, México se encuentra ubicado en un zona con una fuerte radiación anual media, lo que hace en un principio aceptable el uso de tecnologías de tipo solar para el tratamiento de efluentes contaminados (residuales urbanos y efluentes industriales). El anexo presenta un resumen de la información importante relacionada con la radicación solar.







El uso de la radiación solar como fuente permite la reducción de costos de operación pues se busca eliminar el uso de lámparas de UV, además de ser una fuente renovable de energía. El espectro solar ofrece diversas ventajas ya que no todos los compuestos absorben en el espectro UVA o UVB el hecho de contener más longitudes de onda ayudan a degradar algunos contaminantes siendo más eficiente la asistencia de luz solar (Inbasekaran, 2008)

#### 2.4.3.1 Reactores solares

Existen una serie de factores importantes a la hora de diseñar un reactor solar, debido a la necesidad de utilizar un catalizador, ya sea sólido en suspensión o disuelto, complicando la ingeniería del proceso. En este tipo de reactores es evidente que, además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos (peróxido y contaminantes) y el catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor), es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor). Además hay que considerar otros parámetros más convencionales como la distribución de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador, transferencia de masa etc., que también juegan un papel relevante. Por todo ello, es evidente que la aplicación práctica de todo proceso fotocatalítico va a requerir de un foto-reactor que sea eficiente (Blanco *et al.,* 2000; Doménech *et al.,* 2002).

Una de las primeras cuestiones relevantes que aparecen a la hora del diseño de reactores es la decisión entre reactores que van a trabajar con luz concentrada o lo que se basan en sistemas sin concentración lumínica, disyuntiva abordada desde la existencia de los primeros dispositivos experimentales (Blanco *et al.*, 2003). Los sistemas de concentración presentan la ventaja de tener un área de reactor sustancialmente menor, lo que puede significar un volumen más reducido de reactor, un circuito menor y una mayor facilidad para confinar, controlar y manipular el fluido que se pretende tratar. No obstante, los sistemas basados en reactores con concentración o alta irradiancia lumínica tienen al menos dos importantes desventajas frente a los sistemas sin concentración (Blanco *et al.*, 2003).

La primera es su invalidación para el uso de la luz solar difusa ya que no pueden concentrar (y, por tanto, aprovechar) dicha radiación, al no poseer ésta un vector definido. Esto no es importante en el caso de aplicaciones térmicas de la radiación solar dado que la radiación difusa es una pequeña fracción de la radiación solar total. Dado que los captadores solares sin concentración pueden aprovechar ambas





componentes de la radiación UV (directa y difusa), a su eficiencia puede llegar a ser muy alta (Blanco *et al.,* 2003).

La segunda desventaja de los reactores con concentración es su mayor complejidad, costo y como consecuencia, mayores requisitos de mantenimiento (Blanco *et al.*, 2000; Doménech *et al.*, 2002).

Los captadores solares no concentrados son sistemas estáticos sin mecanismos de seguimiento solar. Generalmente consisten en dispositivos fijos orientados hacia el Ecuador con una inclinación específica, dependiendo de la latitud del lugar .Su principal ventaja es su simplicidad y menor costo de mantenimiento (Blanco *et al.*, 2003). Además las estructuras soporte de los captadores no concentradores son más fáciles y baratas de instalar que los sistemas concentradores y la superficie necesaria para su instalación es menor debido a que la proyección de sombras entre ellos es menor. Los reactores no concentradores para aplicaciones de fotocatálisis pueden ser divididos en dos grandes grupos: los reactores planos y los concentradores parabólico-compuestos (CPC). Los CPCs presentan las siguientes ventajas operativas (Blanco *et al.*, 2000; Doménech *et al.*, 2002; Blanco *et al.*, 2003):

1.-Pueden aprovechar la radiación solar directa y difusa.

2.-No requieren de dispositivos de seguimiento solar.

3.-Son de bajo costo.

4.-No hay vaporización de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) debido a que no hay calentamiento apreciable del sistema.

5.-Poseen una alta eficiencia óptica, ya que se aprovecha casi toda la radiación disponible.

6.-El flujo es turbulento, dentro de un reactor tubular.

El reactor CPC se compone principalmente de un tubo hecho de borosilicato, existen tubos formados de fluoro-polímeros usados para fotocatálisis (Bauer, 1993) y (Plataforma solar de Almería) colocado sobre una lámina con forma de parábola compuesta y la localización del tubo es en el foco de ésta, lo que permite que pueda colectar y dirigir la radiación hacia el tubo donde internamente se da la reacción. En la Figura 2.6 se muestra un corte transversal de este arreglo tubo-parábola y se puede apreciar que sin importar la dirección de los rayos que inciden en la parábola esto se reflejan a la superficie del tubo (Plataforma Solar de Almería).



Tratamíento de lixíviados mediante procesos de oxidación avanzada Fenton y foto-Fenton en fase homogénea





Figura 2.6 Configuración de reactor CPC y sus diagramas de radiación refleja

Se han probado con éxito en la Plataforma Solar de Almería (PSA) España, la degradación de diversos contaminantes en plantas solares piloto que consisten en el uso de CPC con lámina reflejante de aluminio anodizado pues este material presenta un índice de Reflectividad de luz UV ( $IR_{UV}$ ) cerca de 92.3%-92.5% para el intervalo de 280-385 nm. (Plataforma Solar de Almería); las plantas que se encuentran ahí son la CDAOX y la BRITE con diferentes volúmenes y áreas de irradiación, ambas se componen de tubos de borosilicato debido a que este material presenta índice de Transmisividad ( $IT_{UV}$ ) cercanos a 22-90% para el intervalo de 300-400 nm. El material que presenta un  $IT_{UV}$  cercano al 90% en el mismo intervalo de UV es el cuarzo, pero por sus altos costos se considera poco viable para utilizarlo a escala piloto.

Las características de las plantas piloto usadas en PSA se presentan en la Tabla 2.10

Parámetro	Símbolo	BRITE	CADOX
Volumen total, L	V <sub>T</sub>	35	75
Volumen irradiado L	VI	22.4	44.6
Área irradiada, m <sup>2</sup>	А	3.08	4.16
A/V <sub>T</sub> ,m <sup>2</sup> /L	A/V <sub>T</sub>	0.137	0.093
	Tubos de Borosilicato		
Diámetro Interno mm	Φ	29.2	46.4
Diámetro externo mm	Φ	32	50
Longitud del tubo,m	L	1.37	1.32

Tabla 2.10 Características de las plantas solares piloto construidas en la PSA

Finalmente con respecto a los materiales recomendados para la construcción de reactores para procesos de fotocatálisis, es importante cumplir con las siguientes restricciones: elevada transmisividad en la región UV puede presentar una resistencia a la degradación, por lo tanto hace que las posibilidades de elección sean limitadas.







También existe una variedad de materiales en los que se encuentran los fluoropolímeros (inertes químicamente, con buena transmisividad y resistencia y buenos difusores de luz UV), materiales acrílicos y varios tipos de vidrio (necesariamente con bajo contenido en hierro ya que éste absorbe UV). El cuarzo es también un material excelente pero muy costoso lo que hace recomendable desde un punto de vista práctico Figura 2.7 (Blanco *et al.*, 2000; Doménech *et al.*, 2002; Blanco *et al.*, 2003).



Figura 2.7 Transmitancia de diversos materiales con aplicaciones en la fabricación de fotorreactores (Blanco *et al.*, 2003)

El vidrio es otro material alternativo para fotoreactores. Sin embargo, como puede apreciarse en la figura 2.8, el vidrio común no es adecuado ya que absorbe parte de la luz UV que llega al colector debido al contenido en hierro.

Las condiciones experimentales a escala de piloto y de laboratorio para el tratamiento de algunos contaminantes "modelo" por el proceso Solar Fenton se resume en la Tabla 2.11, las cuales se analizaron para las pruebas de laboratorio para este estudio.



## Tratamíento de lixívíados mediante procesos de oxídación avanzada Fenton y foto-Fenton en fase homogénea

Fuente	Contaminante	C <sub>o</sub> mg/L	COT o mg/L	COD o mg/L	DQO o mg/L	Fe <sup>2+</sup> , mg/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg/L	рН	Т°С	% Rem COT	COT mg/L	% Rem COD	COD mg/L	% Rem DQO	DQO mg/L	pH final	Reactor	Ai m²	VL	VL	l <sub>uv</sub> W/m²	Tmin	Q, KJ/L
(Plataforma	Pesticidas	*	100	*	*	14	*	2.65	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
(PSA). s.f.)	Agua Residual	*	230	*	780	279	42.8	2.65	55	17	190	*	*	49	400	*	CPC	3.08	30	*	*	14 h Iuz solar	230
	Diclofenaco (fotolisis)	45	*	27	*	0	*	7.5	*	11	*	11	24	*	*	*					25	1800	237.6
	Diclofenaco	50	*	27	*	0.05	1190	7	*	*	*	33	18	*	*	*						100	15.8
	Diclofenaco	53	*	34	*	4.19	4590	2.8	*	*	*	94	2	*	*	*						220	34.8
(Dáraz 2008)	Diclofenaco	54	*	30	*	2.7925	510	7	*	*	*	80	6	*	*	4		2.00	25	22	20	50	7.9
(Perez 2008)	Diclofenaco	50	*	27	*	2.7925	850	6.5	*	*	8	74	7	*	*	3.7	CPC	3.00	ათ	22	30	55	8.7
	4-metilaminoantipirina	52	*	25	*	20	33320	*	*	*	*	96	1	*	*	*						80	12.7
	4-metilaminoantipirina	36	*	26	*	2	54400	*	*	*	*	88	3	*	*	*						180	28.5
	Verde de malaquita	19	*	16.8	*	*	*	4	*	*	*	52	8	*	*	6.2					24.2	12600	1610
	Oxamilo	60	*	57	*		272	*	*	*	*	53	27	*	*	*						63	9
	Cimoxanilo	48	*	24	*		68	*	*	*	*	38	15	*	*	*						10	1.4
(Ollor 2008)	Metomilo	54	*	22	*	20	306	*	*	*	*	55	10	*	*	*	CPC	3 08	30	າາ	30	23	3.3
(Oliei 2008)	Dimetoato	50	*	14	*	20	136	*	*	*	*	29	10	*	*	*	OF C	5.00	39	22	50	18	2.6
	Pirimetanil	37	*	33	*		340	*	*	*	*	70	10	*	*	*						33	4.7
	Telone		*	13	*		272	*	*	*	*	77	3	*	*	*						8	1.1
Maldanada	pentaclorofenol	0.1 mM	*	*	*	*	*	*	*	99	*	*	*	*	*	*					*	*	*
(Maldonado 2000)	pentaclorofenol	0.4 mM	*	*	*	*	*	*	*	99	*	*	*	*	*	*	CPC	8.9	247	108	*	*	*
,	pentaclorofenol	1 mM	*	*	*	12200	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*					*	*	*
(Monteagudo	Reactivo azul 4	25	*	*	*	9.4	100	2	*	23	*	*	*	83	*	*	CPC	2	50	16	*	*	12.96
ot al 1, 2000)	Reactivo azul 4	25	*	*	*	7	120	2.5	*	65	*	*	*	100	*	*		2	50	16	*	*	14.4
(Zapata <i>et</i> <i>al</i> .,2009)	Mezcla de pesticidas	40	*	200	*	20	200	2.7-2.9	*	*	*	72	*	*	*	*	CPC	4.16	75	44.6	30	180	18
(Zapata <i>et al</i> ., 2010)	Mezcla de pesticidas	*	*	200	*	20	612	2.7-2.9	*	*	*	33	*	*	*	*	CPC	4.16	75	44.6	30	117	11.7

Tabla 2.11 condiciones experimentales a escala piloto y laboratorio para el tratamiento de contaminantes modelo por el proceso Solar-Fenton

\* N.R. (No reportado en la literatura)





# Tratamíento de lixíviados mediante procesos de oxídación avanzada Fenton y foto-Fenton en fase homogénea

Fuente	Contaminante	C <sub>o</sub> mg/L	COT o mg/L	COD o mg/L	DQO <sub>o</sub> mg/L	Fe <sup>2+</sup> , mg/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg/L	рН	т℃	% Rem COT	COT mg/L	% Rem COD	COD mg/L	% Rem DQO	DQO mg/L	pH final	Reactor	Ai m <sup>2</sup>	VL	VL	l <sub>uv</sub> W/m²	Tmin	Q, KJ/L
(Zapata at					*	55	1632	2.8	35	*	*	75	*	*	*	*					30	125	*
al.,2009)	Mezcla de pesticidas	40	*	200	*	55	1700	2.8	35	*	*	75	*	*	*	*	CPC	4.16	75	44.6	30	155	*
					450	20	13600	2.8	35	*	*	*	50	89	50	*					30	250	*
	Acido p-toluenosulfonico	3907	*	*	*	*	34	3	*	*	*	*	*	*	*	*					*	*	76.2
(Amat at al. 2005)	Acido p-toluenosulfonico	3907	*	*	*	20	34	3	*	*	*	*	*	*	*	*	CPC	2 15	24	15 1	*	*	76.2
(Allat <i>et al.</i> , 2003)	Aguas residuales Ind. papelera	*	*	*	11000	10.1	340	3	*	*	*	*	*	55	4950	*	CF C	2.15	24	13.1	*	7 h luz solar	*
	Aguas residuales Ind. papelera	*	*	*	11000	*	*	3	*	*	*	*	*	40	6600	*					*	7 h luz solar	*
(Trové et el 2000)	Sulfametazol	50	*	*	23.75	2.6	220	2.65		*	*	*	*	75	5.94	*	CPC	3	39	22	30	50	6.92
(11000 et al., 2009)	Sulfametazol	50	*	*	23.75	2.6	220	2.65	25	*	*	*	*	80	4.75	*	VIAL	*	*	*	250	*	*
(Torrades <i>et al</i> ., 2003)	Efluentes industriales (100 ml)	*	537	*	1250	450	7750	3	30	92	*	*	*	*	*	*	*	*	0.13	*	0.105	15	*
(Fallman <i>et al</i> ., 1999)	Mezcla de 10 pesticidas	*	520	*	330	112	4000	2.8	*	80	150	*	*	85	50	*	CPC	*	250	108	*	155	*
(Monteagudo <i>et al</i> ., 2008)	Colorante naranja II	25	*	*	*	1.6	450	3	25	50	*	*	*	80	5	*	CPC	2	50	16	*	*	9.72
,			*	*	*	2	120	3.25	25	80	*	*	*	100	*	*	CPC	2	50	16	*	*	18.4
(Monteagudo <i>et al</i> ., 2009)	Colorante naranja II	20	*	*	*	2	75	2.75	24	95	*	*	*	*	*	*	CPC	2	35	16	*	*	5.14
(Jian-Hui <i>et al</i> ., 2008).	p-nitroanilina	0.181 mM	*	*	*	2.79	10	3	20	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.2	*	*	30 min (luz solar)	*
(Sarasa <i>et al</i> ., 2006).	Lixiviados de llantas usadas	*	214	*	208	92.1	3703	2.85		48	*	*	*	64	*	*	VIAL	*	0.1	*	500	100	*

Tabla 2.11 condiciones experimentales a escala piloto y laboratorio para el tratamiento de contaminantes modelo por el proceso Solar-Fenton

\*N.R. (No reportado en la literatura)





Fuente	Contaminante	C₀ mg/L	COT o mg/L	COD o mg/L	DQO o mg/L	Fe <sup>2+</sup> , mg/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg/L	рН	т°С	% Rem COT	COT mg/L	% Rem COD	COD mg/L	% Rem DQO	DQO mg/L	pH final	Reactor	Ai m <sup>2</sup>	VL	VL	l <sub>UV</sub> W/m²	Tmin	Q, KJ/L
	Colorante procion, roio H-EZB	250	*	40	108	10	250	*	*	*	*	82	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
(García Montaño		250	*	40	108	2	65	*	*	*	*	*	*	*	*	*	CPC	1.03	35	22	*	*	*
<i>et al</i> ., 2008)	Colorante cibacron roio EN-R	250	*	69	200	20	500	*	*	*	*	86	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
		250	*	69	200	5	225	*	*	*	*	*	*	*	*	*	CPC	1.03	35	22	*	*	*
(Klamerth <i>et al</i> ., 2010)	Agua preparada con: acetaminofén, antipirina, atrazina, cafeína, carbamazepina, diclofenaco,flumequina, hidroxibifenilo, ibuprofeno, isoproturon, ketorolaco, ofloxacina, progesterona, Sulfametoxazol y Triclosán	*	106	36	60	5	50	8.1-4.9	*	67	34.5	*	*	*	*	*	CPC	3	35	22	30	276	43
(Machado <i>et al</i> ., 2004)	Agua residual de una empresa Brasileña	*	*	3000	*	16	1000	2.6	35	*	*	94	*	*	*	*	CPC	1.62	50	11.03	30	444.4	25.9
(Muruganandham <i>et al.</i> , 2005)	Reactivo Naranja 4	390	*	*	*	5.585	340	3	*	*	*	*	*	*	*	*	Tubular	8x10 <sup>-3</sup>	0.05	0.05	32	10	*
(Tokomura <i>et al</i> ., 2009)	Lodo residual de lodos activados	1000	*	*	*	60	4000	3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.0051	3	*	*	*	380
(Tokomura <i>et al</i> ., 2008)	Colorante Café, del Nescafe Gold-blend ©	300	*	*	*	14	1000	*	*	*	*	*	*	*	*	*	Tubular	0.039	1	1	*	*	15
	agua residual preparada	*	*		*				*	*	*	*		*	*	*					*	*	
	peptona	160	*		*	FG	1000	2.2	*	*	*	*	00	*	*	*					*	*	20
	extracto cárnico	110	*		*	oc	1000	3.3	*	*	*	*	00	*	*	*					*	*	20
(Kositzi <i>et al</i> .,	urea	30	*	200	*				*	*	*	*		*	*	*	CPC	2 092	25	22	*	*	
2004)	Bi-fosfato de potasio	28	*	200	*				*	*	*	*		*	*	*	GFC	3.002	35	22	*	*	
	cloruro de sodio	7	*		*	56	2000	33	*	*	*	*	84	*	*	*					*	*	47
	cloruro de calcio	4	*		*	50	2000	0.0	*	*	*	*	04	*	*	*					*	*	47
	sulfato de magnesio	2	*		*				*	*	*	*		*	*	*					*	*	

Tabla 2.11 Condiciones experimentales a escala piloto y laboratorio para el tratamiento de contaminantes modelo por el proceso Solar-Fenton .Nota \* NR (No reportado en la literatura).







Fuente	Contaminante	C。 mg/L	COT o mg/L	COD <sub>o</sub> mg/L	DQO <sub>o</sub> mg/L	Fe <sup>2+</sup> , mg/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg/L	рН	т∘с	% Rem COT	COT mg/L	% Rem COD	COD mg/L	% Rem DQO	DQO mg/L	pH final	Reactor	Ai m <sup>2</sup>	VL	VL	l <sub>uv</sub> W/m²	Tmin	Q, KJ/L
(Mendoza <i>et</i> <i>al</i> .,2010)	Diuron presente en agua residual de industria.	21-600	*	600-1000	1000-1600	9.4	72	6.0-8.0	*	*	*	*	410-500	*	650-830	2.3-3.0	CPC	3.6	25	25	30	130	21
(Sirtori et al., 2009)	Ácido nalidixico presente en agua residual de industria farmacéutica.	45	×	775	3420	20	300	2.6-2.8	*	*	*	*	50	×	900		CPC	3	40	22	30	400	63
		*	*	*	*	Fe/C	*	3	*	*	*	*	*	*	*	*		*	0.07	*	*	*	11
(Gummy	Naranja 2 presente en	*	*	*	*	Fe/Nafion/C	*	3	*	*	*	*	*	*	*	*	viai	*	*	*	*	*	3
20005)	textilera.	*	34	*	*	Fe/C	*	*	*	*	12	*	*	*	*	*	CDC	*	11	*	*	*	11
		*	24	*	*	Fe/Nafion/C	*	*	*	*	4	*	*	*	*	*	CPC	*	*	*	*	*	11
	DCM, Diclorometano	45.3	*	6.4	*		600	2.8	36	*	*	*	*	*	*	*						50	7.93
	DCE, Dicloroetano	50	*	10.3	*		600	2.8	25	*	*	*	*	*	*	*						30	4.76
	TCM, Triclorometano	37.8	*	5.2	*		600	2.8	37.5	*	*	*	*	*	*	*						80	12.68
	ALC, alaclor	44.6	*	28.9	*		530	2.8	*	*	*	*	*	*	*	*						120	19.02
(Wolfgang	ATZ, antracina	28.1	*	12.5	*	FE 0	360	2.8	*	*	*	*	*	*	*	*	CDC	2.09	25	22	20	190	30.12
2006)	CFVP, Clorofenvinfos	48.2	*	19.5	*	55.6	320	2.8	*	*	*	*	*	*	*	*	CPC	3.06	30	22	30	80	12.68
	DIU, Diuron	26.3	*	12.4	*		260	2.8	*	*	*	*	*	*	*	*						40	6.34
	IPR, Isoproturon	51.7	*	36.1	*		660	2.8	*	*	*	*	*	*	*	*						225	35.67
	LIN, Lindano	19	*	4.7	*		160	2.8	*	*	*	*	*	*	*	*						75	11.89
	PCP, penta-cloroFenol	19.8	*	5.1	*		96	6.4	*	*	*	*	*	*	*	*						40	6.34

Tabla 2.11.Condiciones experimentales a escala piloto y laboratorio para el tratamiento de contaminantes modelo por el proceso Solar-Fenton. Nota \* NR (No reportado en la literatura).









Como se puede observar algunos autores, principalmente los que trabajan en la Plataforma Solar de Almería reportan el tiempo de reacción a una irradiación estándar I°<sub>G,UV</sub>, que es la que se mide en un día despejado y corresponde a 30 W/m<sup>2</sup> (Wolfgang, 2006). Dado que la irradiación cambia a lo largo del día y depende de la nubosidad y del clima, entre otros factores, entonces las mediciones de irradiación nunca son constantes de tal forma que la energía medida a lo largo del día se puede convertir a tiempo de irradiación constante (estándar) para poder comparar entre tratamiento y tratamiento. También algunos autores (Tokumura, 2008; Kositzi *et al.*, 2004; Tokumura *et al.*, 2009) reportan el rendimiento de porcentaje frente a la energía concentrada (Q, KJ/L) por el sistema, que relaciona el área irradiada del reactor y el volumen del mismo, las siguientes ecuaciones esquematizan las relaciones entre estos parámetros:

Ecuación 2.23

Donde:

Δt: es el tiempo de exposición

I: es la radiación promedio media durante el tiempo de exposición

 $I^{o}_{Guv}$ : es la radiación estándar que equivale a 30 W/m<sup>2</sup>

Una mejor aproximación a la energía recibida durante un día de exposición es la siguiente ecuación:

Ecuación 2.24

La energía acumulada por el sistema, a través del área de irradiación, en el volumen de reacción se calcula con la Ecuación 2.25:





Ecuación 2.25

#### 2.4.4 Factores que influyen en la reacción de Fenton

Los principales factores que influyen para que el proceso sea más eficiente en el tratamiento de aguas al aplicar el proceso de Fenton son: pH, dosis de reactivos: relación estequiométrica y métodos de dosificación y tiempo de reacción, los cuales deben ser controlados para obtener condiciones óptimas del proceso. A continuación se describe con mayor detalle cada uno de ellos (Bigda, 1995; Chamarro, 2001).

#### 2.4.4.1 Temperatura

La temperatura tiene un efecto positivo en la eliminación de compuestos orgánicos en tratamiento Fenton para lixiviados de relleno sanitario. Rivas *et al.* (2003) y Zhang *et al.*, 2005 investigaron a 10-30°C y 13-37°C respectivamente la influencia de este parámetro sobre la eficiencia del proceso y encontraron que la remoción de DQO final aumentó, al aumentar la temperatura (Zhang *et al.*, 2005). La velocidad del proceso de Fenton se incrementa con la temperatura, siendo el efecto más pronunciado a temperaturas menores de 20°C. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta arriba de 40 ó 50°C la eficiencia decrece. Lo anterior se debe a que se acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua. Cuando la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> excede de 10-20 g/L se debe moderar la temperatura no sólo por razones económicas, sino también por razones de seguridad (Kang, 2000; Malpica, 2002).

#### 2.4.4.2 El pH inicial

Una característica esencial del proceso de Fenton es que el pH se encuentre en el rango ácido para favorecer la oxidación. Los valores de pH óptimos para procesos para el tratamiento de lixiviados como foto- Fenton y electroFenton se encuentran el rango de 2.0 y 4.5. Sin embargo Wang *et al.*, (2000) y Lau *et al.*, (2001) reportaron que para un valor de pH inicial de 6.0, removieron el 70% de DQO residual, del cual el 56% fue removido por coagulación/precipitación y solamente 14% por oxidación.

Un pH por debajo del óptimo puede inhibir la oxidación de tres maneras. En primer lugar a valores muy bajos el [Fe  $(H_2O)$ ]<sup>2+</sup> formado reacciona relativamente lento con  $H_2O_2$ , produciendo menos radicales (Gallard *et al.*, 1998). En segundo lugar, el efecto de barrido de H<sup>+</sup> sobre el se hace más importante en un pH más bajo





(Huang *et al.*, 1996). En tercer lugar, excepcionalmente un bajo pH puede inhibir la reacción entre el Fe<sup>3+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Pignatello *et al.*, 1992).

Por otra parte, un pH superior al óptimo, especialmente en la zona neutra, también dificulta la oxidación de Fenton. Cinco mecanismos de esta inhibición se han sugerido:

1) La ausencia de H<sup>+</sup> puede inhibir la descomposición de  $H_2O_2$  para reducir la producción de (Walling *et al.*, 1975).

2) El  $H_2O_2$  se descompone rápidamente en agua y oxígeno al aumentar el pH por encima de 5 (Meeker *et al.*, 1965).

3) El catalizador ferroso se desactiva con la formación de oxihidróxidos de hierro a un valor de pH mayor a 5 (Bigda *et al.*, 1995). Bajo condiciones neutrales o alcalinas, las formas primarias del sistema acuoso carbonato son  $CO_3^{2^-}$  y  $HCO_3^{-}$  ambos limpiadores del . Por último, el potencial de oxidación del radical disminuye al aumentar el pH de E<sub>0</sub>=2.8V a pH 0 y E<sub>14</sub>=1.95V a pH 14 (Kim y Vogelpohl *et al.*, 1998).

Además disminuye el coeficiente de absorción de los complejos de hierro. El Fe (III) aparece como Fe<sup>3+</sup> (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> y es mucho menos efectivo en la absorción de luz y en la producción de (Pignatello 2006). Considerando lo anterior el proceso de Fenton asistido con luz UV no generaría una mejora importante en la degradación del material orgánico.

Zhao (2010) en su estudio encontró que el pH tiene una influencia marcada en la actividad foto-catalítica, así la eficiencia de degradación se ve reducida al aumentar el pH por dos causas:

Bajo condiciones fuertemente alcalinas el CO<sub>2</sub> producido durante la degradación del contaminante se convierte en iones carbonato y bicarbonato quienes también reaccionan con el radical como se muestra en la ecuación 2.27:

Ecuación 2.26

Ecuación 2.27

2) Condiciones alcalinas del medio promueven la disociación del peróxido formando de la siguiente forma:

Ecuación 2.28

Que posteriormente reacciona con peróxido de hidrógeno.





#### Ecuación 2.29

Actuando como consumidores de radicales . Por otro lado la actividad fotocatalítica del peróxido, para el caso del Fenton asistido por UV, se ve afectado por la concentración de pues absorbe luz UV (Kasiri, 2008) impidiendo el paso de la luz al peróxido y reduciendo la formación de radicales por fotólisis.

### 2.4.4.2.1 Dosificación de reactivos

### 2.4.4.3 Relación estequiométrica

En el trabajo de Baeyens (2003) basado en el estudio de Yoon *et al.*, (2001) se hace un análisis del mecanismo propuesto para el proceso de Fenton, y determinan que la concentración de reactivos:  $[Fe^{2+}]$ ,  $[Fe^{3+}]$  y  $[H_2O_2]$ ; y la relación que guardan entre ellos son directrices importantes del rendimiento de la reacción: Por otra parte, Baeyens (2003) analizó tres relaciones molares del reactivo y el catalizador ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) valores >2, =1 y <1, que se presentan brevemente:

Para la relación de  $[Fe^{2+}/H_2O_2] > 2$  se concluye que el proceso consume rápidamente el peróxido transformando a éste en radicales hidroxilo, de forma que reaccionan fácilmente con el hierro  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  que están en exceso; generando la transformación del peróxido a oxígeno, agua e iones intermediarios como el ion hidroperoxilo ( $O_2H$ ). Por otra parte, en presencia de compuestos orgánicos el hierro forma complejos que forman flóculos, comportándose como una especie reactiva más que catalizadora pues consume el peróxido de forma ineficiente y se pierde en el sedimento. Las reacciones promovidas bajo esta condición son las siguientes:

Ecuación 2.7 Ecuación 2.38 Ecuación 2.32 y Ecuación 2.33 Ecuación 2.34

Yoon *et al.*, (2001) estudiaron el efecto de la reacción de Fenton en la remoción de materia orgánica en los lixiviados del vertedero. La relación molar utilizada fue de 1. para ( $[\Delta Fe^{2+}]_0 / \Delta [H_2O_2]_0$ ). En este caso, la reacción de Fenton se puede dividir en dos procesos. El primer proceso es una oxidación inicial para pH ácido de alrededor de 3. El segundo proceso, que sigue el proceso de oxidación, coagulación se desarrolla en valores altos de pH de 7-8. El paso de la coagulación se interpreta como el papel





primordial de la reacción de Fenton en la eliminación selectiva de materia orgánica, aunque la reacción de Fenton no es una coagulación, sin embargo, dado que la eficiencia de remoción de orgánicos en la reacción de Fenton fue superior a la coagulación, la reacción de Fenton en el tratamiento de lixiviados puede ser llamada como un tipo de coagulación mejorada.

Para el caso de [Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1, el proceso cíclico se presenta en dos etapas, una rápida reacción que se relaciona con la formación del radical a partir del peróxido (sistema ferroso), y una lenta donde el peróxido reacciona con el hierro (III) formando un complejo que luego, en la etapa lenta Ecuaciones 2.9 y 2.14 (sistema férrico), libera el ion ferroso; esta etapa es la que rige el tiempo del ciclo del hierro en el proceso de Fenton. Cuando existe la presencia de algún compuesto orgánico la descomposición del peróxido de hidrógeno se ve reducida, ya que por un lado los radicales hidroxilo comienzan a degradar la materia orgánica que puede reaccionar con el hierro; bajo estas condiciones el proceso mejora pues existe degradación parcial de los contaminantes orgánicos. La degradación de peróxido es más lenta y la formación y la regeneración del hierro es la etapa clave del proceso.

Ecuación 2.35 Ecuación 2.36 Ecuación 2.9

Para la relación  $[Fe^{2+}/H_2O_2] \ll 1$  sucede que la transformación del peróxido es más lenta, pero por la alta reactividad del radical hidroxilo, éste reacciona con el exceso de peróxido formando agua y el radical hidroperóxido; en presencia de compuestos orgánicos se genera la degradación de los mismos. Dado el exceso de peróxido la regeneración del hierro (III) a hierro (II) se ve mejorada, pero el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es ineficiente, teniendo al hierro el rol de catalizador más que de reactivo. Esta regeneración, como se vio en el efecto del pH se ve mejorada pues bajo esas condiciones la formación de complejos se reduce por la presencia de H<sup>+</sup>.

Por otra parte, la dosificación estimada (por estequiometria) para estas reacciones no considera el consumo de radical con otras especies en el medio reactante, de tal forma que las dosis reales pueden ser de 2 hasta 10 veces la teórica (Segura, 2009), algunos autores reportan cerca de 8 veces la dosis estimada (Ramírez, 2008). Aunque la modificación del modo de adición del hierro en la reacción de Fenton, han reportado una forma operacional para la mejora de la eliminación de compuestos orgánicos





recalcitrantes en los lixiviados; realizando la adición de manera gradual, generalmente los reactivos en el tratamiento de lixiviados se agregan en un solo paso. Tal adición puede causar la descomposición de  $H_2O_2$  debido a las altas concentraciones localizadas en el punto de inyección y la compactación de radicales hidroxilo por una gran cantidad de peróxido de hidrógeno por eso se recomienda que sea de forma gradual. En algunos trabajos (Yoon *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2005, Deng *et al.*, 2008; Englehardt *et al.*, 2008) encontraron con este tipo de adición altas eficiencias de remoción de DQO.

#### 2.4.4.4 Tiempo de reacción

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





## **CAPÍTULO 3. ESTUDIO EXPERIMENTAL**

El desarrollo del trabajo experimental se dividió en tres etapas principales: 1) Muestreo y caracterización del lixiviado, 2) Pruebas de pre-tratamiento de coagulación-floculación del lixiviado y 3) Pruebas de tratamiento del lixiviado clarificado por el proceso de Fenton en fase homogénea sin luz y con luz solar.

Los parámetros fisicoquímicos medidos para evaluar la eficiencia del pretratamiento y tratamiento fueron la demanda química de oxigeno (DQO), el color y el carbón orgánico disuelto (COD), los cuales son indicadores del contenido global de compuestos orgánicos.

A continuación se describen con detalle los materiales, reactivos, sistemas y técnicas tanto experimentales como analíticas empleadas.

### 3.1 Etapa 1 Muestreo y caracterización del lixiviado

#### 3.1.1 Sitio de muestreo del lixiviado crudo

El relleno sanitario o vertedero de Tlalnepantla de Baz inició operaciones en abril de 1998 y su cierre está previsto para marzo de 2018. Antes de iniciar su operación fue clausurado y saneado el antiguo vertedero, que operaba a cielo abierto en el mismo terreno.

El relleno sanitario de Tlalnepantla de Baz consta 44.62 hectáreas de terreno y recibe cerca de 800 toneladas por día de residuos sólidos urbanos, cuenta con una laguna de lixiviados de 2,000 m<sup>3</sup>, esta tiene una profundidad máxima de 5.5 m (Hernández, 2000).

El muestreo se llevó a cabo el jueves 5 de agosto del 2010, en la laguna de lixiviados donde el punto de muestreo se localiza en las coordenadas 19°35'8.03" Norte y 99°12'22.16" Oeste para las muestras de la laguna y el tubo de alimentación se localiza en las coordenadas 19°35'8.03" Norte 99°12'22.16" Oeste con una elevación cercana a los 2,323 m para ambos puntos de muestreo (Hernández, 2000).







Foto 3.1 Laguna de almacenamiento del lixiviado del relleno sanitario de Tlalnepantla

#### 3.1.2 Técnica de muestreo del lixiviado crudo

El muestreo del lixiviado crudo utilizado en este estudio se llevó a cabo de acuerdo a la norma oficial mexicana NMX-AA-003-1980 (la cual establece los lineamientos generales y recomendaciones para muestrear las descargas de aguas residuales), con el fin de determinar sus características físicas y químicas. Las muestras se tomaron en la laguna que se forma de lixiviados, la toma de muestras se realizó en forma manual, utilizándose guantes de látex, cubeta de plástico, embudo de plástico, cubrebocas y garrafones de 20 litros etiquetados, los cuales fueron enjuagados varias veces con el lixiviado antes de efectuar el muestreo. Las muestras fueron preservadas a una temperatura de 4°C antes de caracterización y utilización en las pruebas.

#### 3.1.3 Parámetros fisicoquímicos de caracterización del lixiviado

Todos los análisis de los parámetros fisicoquímicos se realizaron por duplicado en el laboratorio del Instituto de Ingeniería, siguiendo las técnicas analíticas de acuerdo con lo estipulado en las normas oficiales mexicanas.

Las características fisicoquímicas del lixiviado crudo comprendieron la determinación de los parámetros: pH, demanda química de oxígeno(DQO), carbón orgánico disuelto (COD), color, conductividad eléctrica, turbiedad, sólidos suspendidos totales (SST) sólidos totales (ST).

En la Tabla 3.1 se resumen el conjunto de técnicas analíticas los equipos, métodos y materiales empleados para la determinación de cada parámetro.





Parámetro	Método/Materiales	Normas	Equipos
рН	Potenciómetrico/ Electrodo de pH	NMX-AA-008- SCFI-2001	Potenciómetro Orion 4 Star
Conductividad (mS/cm)	Potenciómetrico/ Celda de Conductividad	NMX-AA-093- SCFI-2001	Potenciómetro Orion 4 Star
Turbiedad (NTU)	Nefelométrico / Celda de medición y estándares de calibración	NMX-AA-038- SCFI-2001	Turbidimetro Turbiquant 1000-IR. MErck
Color (Pt-Co)	Nefelométrico/ Celdas de medición y agua destilada para ajuste de cero	Método HACH	Espectrofotómetro HACH- 2000
Demanda química de oxígeno (DQO)	Reflujo cerrado, Nefelométrico/	NMX-AA-030- SCFI-2001, Standard Methods No 5220	Digestor HACH-2000/ Espectrofotómetro HACH- 5000
COD	Viales de 50mL Filtro 0.45 µm, whatman	Método 5310 (APHA <i>etal</i> .,1998)	Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC-Vcsn Shimadzu)
SST	Gravimétrico / Filtros GF/A Whatman	NMX-AA-034- SCFI-2001, Standard Methods No 5220	Sistema de Filtración a vacío, Balanza analítica, Estufa y mufla 150 y 550° C

#### Tabla 3.1 Métodos, materiales, normas y equipos para las técnicas analíticas

#### 3.1.4 Materiales y reactivos

Para la determinación de la DQO se utilizaron los siguientes reactivos Sulfato de mercurio HgSO<sub>4</sub> al 99.6%, Dicromato de potasio  $K_2Cr_2O_7$  al 99.9%, Ácido sulfúrico concentrado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 97.9%, Sulfato de plata AgSO<sub>4</sub> al 99.5% todos de la marca J.T.Baker y agua destilada.

#### 3.2 Etapa 2 Pre-tratamiento del lixiviado crudo por Coagulación-Floculación

#### 3.2.1 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos es el proceso de planeación de un proceso para obtener datos apropiados que puedan ser analizados mediante métodos estadísticos, con objeto de producir conclusiones válidas y objetivas (Ramperti 2000), y (Montgomery 2002).





Se entiende por diseño de experimentos a la realización de una serie de experimentos previamente estudiados donde se varían los valores de las variables de entrada de un proceso o sistema y se miden los valores de respuesta o de salida (Ramperti 2000). Los diseños de experimentos son utilizados ampliamente para la mejora del rendimiento de los procesos industriales así como para el desarrollo de nuevos procesos, ahorrando tiempos y costos de desarrollo. Además, permite un conocimiento más profundo de los procesos, generando herramientas eficaces de manejo de los mismos (Koukovinos 1996). Por lo tanto, la metodología estadística es el único enfoque objetivo para analizar un problema que involucre datos sujetos a errores experimentales. Así que hay dos aspectos en cualquier problema experimental: el diseño del experimento y el análisis estadístico de los datos (Montgomery 2002). Existen gran variedad de diseños de experimentos desarrollados en base al uso de las técnicas estadísticas y su aplicación de cálculos en forma manual o histórica, (Ramperti 2000).

El pretratamiento por el proceso de coagulación-floculación aplicado en este estudio tuvo como objetivo eliminar las partículas suspendidas de la fase líquida para mejorar el desempeño del tratamiento del lixiviado por el proceso de Fenton. Para esta etapa, se realizaron pruebas de sondeo utilizando una matriz de diseño experimental de dos niveles o valores de las variables en el que el número de experimentos se calcula 2<sup>k</sup> (en donde k es igual al número de variables) para determinar de manera rápida con pocos experimentos un intervalo más acotado de valores de pH y dosis de Fe, a utilizar en las pruebas de optimización de estos parámetros pero aplicando un diseño central compuesto (DCC), en el que el número de experimentos se calcula 2<sup>k</sup> + 2k+n<sub>c</sub> ( es el número de repeticiones en las pruebas con valores medios de las variables ). A continuación se describe con mayor detalle el diseño de experimentos de ambos tipos de pruebas de coagulación-floculación.

# 3.2.2 Diseño de experimentos para la fase exploratoria de coagulación-floculación (prueba de jarras)

Para desarrollar el diseño de experimentos de estas pruebas en primer lugar, se realizó una búsqueda y análisis de información bibliográfica sobre los estudios realizados para el tratamiento de lixiviados. Lo anterior con el fin de determinar los principales factores y los valores de éstos que influyen el proceso de coagulación-floculación y los parámetros de respuesta (color, turbiedad, DQO<sub>t</sub>, DQO<sub>d</sub>, Sólidos suspendidos Totales, COD (Carbono Orgánico Disuelto) a cuantificar para determinar las condiciones





óptimas del pretratamiento del lixiviado a tratar. Los factores o variables seleccionados son los siguientes:

Factor\_A= pH

Factor B\_=Dosis de Hierro

En la Tabla 3.2 se presentan los valores codificados (-1 y +1, que representan las posibles combinaciones), y reales correspondientes de las variables seleccionadas para cada experimento y su duplicado realizado en las pruebas de coagulación-floculación para el pretratamiento del lixiviado crudo.

Experimentos	Combinaciones	Dosis FeCl₃ mg/L	рН
1	(-,-)	1000	4
2	(-,+)	1000	5
3	(+,+)	2000	4
4	(+,-)	2000	5
5	(-,-)´ duplicado	1000	4
6	(-,+)´ duplicado	1000	5
7	(+,+)´ duplicado	2000	4
8	(+,-)´ duplicado	2000	5

Tabla 3.2 Matriz de experimentos 2<sup>K</sup> para las pruebas de sondeo de Coagulación-Floculación del lixiviado

Por otra parte, la Tabla 3.2 muestra se utilizó para la optimización del pre-tratamiento. Se consideró un diseño de experimentos 2<sup>K</sup> exploratorio debido que se reduce significativamente el número de experimentos a realizar ya que permite experimentar con todas las combinaciones de variables y niveles elegidos. Así mismo, con este tipo de diseño experimental es posible observar la variación de la variable respuesta y estimar las interacciones entre los factores experimentales, además proporciona la magnitud de los efectos de los mismos factores (Prat *et al.*, 1998).

# 3.2.3 Diseño de experimentos para la fase definitoria de coagulación-floculación (prueba de jarras)

Después se realizó un Diseño Central Compuesto DCC para obtener los valores óptimos para el proceso de coagulación-floculación, con base en los resultados obtenidos en las pruebas de sondeo. La Tabla 3.3 muestra los cinco niveles o valores





codificados y reales para los 2 factores o variables seleccionados para evaluar en las pruebas para la optimización del proceso de coagulación-floculación para el pretratamiento del lixiviado crudo.

Niveles codificados	-1.1474 (α)	-1	0	1	1.147(α)
рН	4.93	5.00	5.50	6.00	6.07
Dosis Fe Cl₃ mg/L	926.28	1000	1500	2000	2073.72

Tabla 3.3 Factores considerados para Coagulación-Floculación			-	
TADIA 3.3 FACIDIES CUISIDEIAUUS DAIA CUAUUIACIDII"FIUCUIACIDII	Table 2.2 Eactore	concidorados	noro Coog	ulación Eleculación
	Tabla 3.3 Factores	considerados	para Cuay	ulacion-rioculacion

Posteriormente con estos valores se elaboró la matriz experimental, utilizando el programa estadístico Statgraphics, la cual contiene 11 pruebas o experimentos Tabla 3.4, debiendo realizar un total de 22 pruebas considerando un duplicado de cada prueba como se muestra a continuación en la siguiente Tabla 3.4

Tabla 3.4 Matriz de pruebas a realizar con base en un DCC para la optimización del proceso de	coagulación-
floculación	

Experimentos	Combinación	Dosis FeCl₃ mg/L	рН
1	(0,α)	1500	6.07
2	(1,-1)	2000	5.00
3	(0,0)	1500	5.50
4	(-α,0)	926	5.50
5	(-1,1)	1000	6.00
6	(1,1)	2000	6.00
7	(0,0)	1500	5.50
8	(α,0)	2074	5.50
9	(0,0)	1500	5.50
10	(-1,-1)	1000	5.00
11	(0,-α)	1500	4.93

#### 3.2.4 Materiales y reactivos

A continuación se describen los reactivos y materiales que fueron empleados para las pruebas de coagulación-floculación.

Para las pruebas previas a la coagulación-floculación, se realizó el acondicionamiento de pH del lixiviado crudo con Ácido Sulfúrico concentrado de la marca J.T.Baker al 97.9% y el coagulante utilizado FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O marca Reasol al 97%.


## 3.2.5 Sistemas y técnicas experimentales

### 3.2.5.1 Pruebas experimentales de coagulación floculación

La coagulación-floculación se llevó a cabo en un equipo de prueba de jarras (*Stirrer Model* 7790-400, *Phipps and Bird*), siguiendo la metodología clásica de pruebas de jarras. La Figura 3.1 ilustra este equipo. En cada experimento se utilizaron los valores presentados en la Tabla 3.2 para las pruebas de sondeo y en la Tabla 3.4 para las pruebas de optimización del proceso de coagulación-floculación. A continuación se describe la técnica experimental utilizada en estas pruebas.

El pH del lixiviado crudo se ajustó a 4 y 5 para el diseño de experimentos 2<sup>K</sup> y para el DCC a los valores de 4.93, 5,5.5, 6 y 6.07 por adición de ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente, el lixiviado se puso en vasos de precipitado de 1000 mL agregando sólo 500 mL de lixiviado, los cuales a su vez se colocaron en el aparato de jarras. Después de colocar el vaso de precipitado, se agitó el lixiviado a 300 rpm por 10-20 minutos después se adicionaron dosis de coagulante o FeCl<sub>3</sub> según lo especificado en la matriz del diseño de experimentos 2<sup>K</sup> (1000 y 2000 mg/L) y para el DCC de 926, 1000, 1500, 2000,2074 mg/L. La mezcla se agitó durante 1 minuto a 300 rpm, luego se disminuyó la agitación a 60 rpm por 5 minutos, posteriormente a 30 rpm por 20 minutos. Después de ese tiempo, se paró la agitación y el agua se dejó en reposo durante 60 minutos para permitir la sedimentación o separación de los lodos formados.

Posteriormente, se aplicó una filtración un sistema de filtración al vacío sobre un papel filtro Whatman 40 (tamaño de poro >8µm), el cual permite simular una filtración en medio granular. Este sistema consistió en un embudo de filtración Büchner interconectados por la parte inferior a un matraz kitasato. Una vez realizada la filtración se colectó el filtrado para realizarle análisis fisicoquímicos (pH, color turbiedad, conductividad eléctrica, DQO, COD, Sólidos Totales, Fe por Absorción Atómica).







Figura 3.1 Equipo de Prueba de jarras utilizado en las pruebas en laboratorio de coagulación-floculación

#### 3.2.6 Métodos analíticos empleados en las pruebas de coagulación-floculación

Los parámetros determinados y las técnicas analíticas y equipos empleados se presentan en la Tabla 3.1. Para estas pruebas se utilizó la técnica de absorción atómica para medir la cantidad de hierro residual que contiene el lixiviado, las cuales se midieron en el laboratorio T-253 de la UAM-Iztapalapa la cual se realizó bajo el método EPA 263.1.

## 3.3 Etapa 3 Reacción de Fenton homogéneo sin y con luz solar para tratamiento del lixiviado clarificado (bajo las mejores condiciones de coagulación-floculación) y filtrado

En esta etapa del proceso de Fenton el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro estas especies por la acción catalítica producen radicales , altamente oxidantes que permiten la destrucción de compuestos recalcitrantes que contienen los lixiviados. Sin embargo cuando el proceso se combina con luz solar se tiene una mejora en la velocidad y en porcentaje de eliminación de compuestos recalcitrantes. Para esta etapa se desarrolló un diseño experimental de sondeo  $2^{K}$  para estudiar simultáneamente la influencia de la dosis de Fe, dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aplicación de la luz solar y la ausencia de





luz solar, para después realizar un DCC para la optimización del proceso de la reacción de Fenton con luz solar.

## 3.3.1 Diseño de experimentos para la fase exploratoria de la reacción de Fenton con y sin luz solar

Las condiciones experimentales para el proceso de Fenton son muy características de cada sistema pero considerando las relaciones estequiométricas propuestas por diversos autores y los valores de la Tabla 2.8, Tabla 2.10, se puede concluir que los valores mínimo y máximo de cada variables son los siguientes (Tabla 3.5:

Tabla 3.5 Resumen de los valores aplicados de dosis de reactivos y de energía luminosa en el proceso de Fenton (luz solar y UV) para el tratamiento de diversos contaminantes modelo y lixiviados

	G	<sub>UV</sub>	Fe		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Q/ACOD		Q/ACOD									
Clasificación	kJ/L		mg/L		mg/L		kJ/mg <sub>02</sub>		kJ/mg <sub>c</sub>									
	Mín. Máx.		Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.								
Colorantes	9.72	18.36	1.6	14	100	1,000				0.5								
Contaminantes	1.14	76 15	F	EE 0E	24	600		0.72	0 11 4	2 120								
Persistentes		1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	14 70.15	5	55.65	34	600		0.72	0.114
Pesticidas	6.34	230	9.4	55.85	72	13,600		0.605	0.059	2.53								
Fármacos	6.92	237.6	0.05	20	220	54,400	0.025	0.4	0.087	1.756								
Residual	25.9	47	16	56	1000	2,000			0.009	0.236								
Lodos		380		60		4,000												

Las relaciones másicas entre la carga orgánica respecto al hierro y el peróxido de hidrógeno para el proceso de Fenton son factores muy importantes y pueden presentar valores diferentes para cada sistema, según lo reportado por diversos autores (Tabla 2.5, Tabla 2.6, Tabla 2.8 y Tabla 2.10). La Tabla 3.6 resume los valores de diferentes estas relaciones y que se consideraron para el desarrollo de la matriz de experimentos de este proceso en este estudio.

 Tabla 3.6 Resumen de las relaciones másicas entre la carga orgánica y los reactivos para el tratamiento de contaminantes orgánicos y lixiviados por el proceso de Fenton

Índice	Valores Teóricos	Valores Reportados
relación molar H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe	>1	1-1000
	2.3	
Relación másica H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /COT	2.6	4-20
	2.9	
Relación másica H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO	<u>&gt;</u> 2.125	1-4





Para el diseño  $2^k$  se requiere especificar dos niveles, inferior (-) y superior (+), para las variables a estudiar.

Con base en lo expuesto en las Tabla 3.6 se fijaron los intervalos para las variables consideradas:

La dosis de peróxido de hidrógeno se estimó a partir del valor de la carga de materia orgánica, considerando los valores reportados se considera como límite inferior (-)  $H_2O_2/DQO \approx 1$  y como límite superior (+)  $H_2O_2/DQO \approx 2$ , dando como dosis 5,013.6 y 10,027.1 mg/L.

La dosis de hierro se estimó considerando los valores reportados para el proceso de UV-Fenton y Fenton-solar (Tabla 3.5) y considerando que el papel de éste es simplemente como catalizador, entonces los valores de las dosis propuestas son 200 y 300 mg/L. Las relaciones molares para las combinaciones de estos límites son:

Combinación	(Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Dosis Fe <sup>3+</sup> ) mg/L	Relación Molar
(-,-)	5,013.6, 100	82.36
(-,+)	5,013.6, 219	37.61
(+,-)	10,027.1, 100	164.71
(+,+)	10,027.1, 219	75.21

Tabla 3.7 Relación molar de reactivos, respecto a las combinaciones para el diseño 2<sup>k</sup> o pruebas de sondeo del proceso Fenton y solar-Fenton.

Para el proceso de Fenton solar se deseaba ver si la presencia de luz generaba una mejora en el proceso exploratorio por ello como límite inferior se seleccionó un valor de cero irradiación y en el límite superior se considera la dosis de energía acumulada al sistema, Q. Para determinar el valor de esta variable se considera la relación de Q/ΔDQO, esta última es un índice de materia degradada por unidad de energía adicionada, es un valor que encierra diversos valores característicos y que dependen primordialmente de las condiciones de reacción y del tipo de fotoreactor.

Para este diseño de experimentos 2<sup>K</sup> se realizó una búsqueda bibliográfica para realizar las pruebas de la reacción de Fenton con luz solar y en ausencia de luz solar se determinaron los 2 niveles o valores para los 3 factores seleccionados para evaluar en la reacción de Fenton.





Dosis de peróxido ( $H_2O_2$  mg/L): este parámetro se ha utilizado en todas las investigaciones pues es el reactivo que provee la especie oxidante, radical .

Dosis de hierro (Fe<sup>2+</sup>, mg/L): Esta especie es el catalizador en el proceso de generación de la especie oxidante.

Dosis de Energía luminosa (Q kJ/L): Este parámetro es considerado por los investigadores de procesos solares como un director de proceso solar Fenton (Tokumura, y otros 2009).

La determinación de la cantidad de peróxido de hidrógeno se obtiene con base en la relación estequiométrica DQO:  $H_2O_2$ , propuesta por Kim y Vogelpohl *et al.*, (1997) de 1 g de DQO =2.125 de  $H_2O_2$ . La determinación de la cantidad de Fe<sup>3+</sup> que se adicionó al experimento se obtuvo en función de la relación molar Fe<sup>3+</sup>: $H_2O_2$  de 0.1 M Fe<sup>3+</sup>.

Por otro lado el tiempo de irradiación y la cantidad de energía suministrada fueron propuestos de acuerdo al diseño del reactor como ya lo explicamos en el capitulo anterior.

En la Tabla 3.8 se presentan las variables e intervalos seleccionados para las pruebas de sondeo de oxidación del lixiviado clarificado por el sistema solar Fenton, correspondiente al diseño 2<sup>k</sup>.

Dosis	(-1)	(+1)
Fe <sup>3+</sup> , mg/L	200	300
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mg/L	1530	3060
Q, kJ/L	0	50

Tabla 3.8 Resumen de los valores del intervalo a aplicar para cada variable en las pruebas de sondeo del proceso solarFenton del lixiviado clarificado y filtrado

La dosis de energía a aplicar, considerando la cantidad de demanda química de oxígeno del lixiviado clarificado bajo las mejores condiciones de coagulación-floculación (DQO=1530 mg/L) y tomando en cuenta el valor mínimo reportado para lixiviados por UV-Fenton y los reportados para compuestos orgánicos en procesos completamente solares (Q/ $\Delta$ DQO = 0.022-0.78 kJ/mg<sub>02</sub>) el valor de Q resultante es de 50 kJ/L.

A continuación se muestra la matriz experimental considerando su duplicado para cada uno de los experimentos Tabla 3.9.





Tabla 3.9 Matriz Experimental para las pruebas de sondeo (diseño 2<sup>k</sup>) con el proceso de Fenton con y sin luz solar para la oxidación del lixiviado clarificado y filtrado

No exp.	combinaciones	Peróxido mg/L	Hierro mg/L	Energía kJ/L
1	(-,-,-)	2000	100	0
2	(-,+,-)	1530	300	0
3	(+,+,-)	3060	300	0
4	(+,-,-)	3060	200	0
5	(-,-,+)	2000	100	50
6	(-,+,+)	1530	300	50
7	(+,+,+)	3060	300	50
8	(+,-,+)	3060	200	50

### 3.3.2 Diseño de experimentos para la fase definitoria de la reacción de Fenton en presencia de luz solar

Se utilizó un Diseño Central Compuesto DCC para la optimización del proceso Fenton en presencia de luz solar, para lo cual se elaboró en primera instancia una matriz experimental, utilizando el programa estadístico Statgraphics. Esta matriz se compone de 17 pruebas o experimentos Tabla 3.10; debiendo realizar un total de 34 pruebas considerando un duplicado de cada prueba como se muestra a continuación en la Tabla 3.10.





Tabla 3.10 Matriz experimental con valores codificados y reales calculados con base en un diseño Central Compuesto para las pruebas definitorias o de optimización del proceso solar-Fenton con el lixiviado clarificado y filtrado

	Valores codificados			Valores reales			
Número de Experimento	Fe mg/L	$H_2O_2$ mg/L	Energía	Fe mg/L	$H_2O_2$ mg/L	Energía (Q) KJ/L	Tiempo min
1	1	1	1	300	2000	20	130
2	1	1	-1	300	2000	6	39
3	1.35	0	0	315	1500	13	84
4	1	-1	1	300	1000	20	130
5	-1	-1	1	215	1000	20	130
6	0	1.35	0	258	2177	13	84
7	0	0	-1.35	258	1500	4	23
8	0	0	-1.35	258	1500	4	23
9	1	-1	-1	300	1000	6	39
10	-1	-1	-1	215	1000	6	39
11	0	-1.35	0	258	823	13	84
12	-1	1	1	215	2000	20	130
13	0	0	1.35	258	1500	22	146
14	-1	1	-1	215	2000	6	39
15	0	0	0	258	1500	13	84
16	0	0	0	258	1500	13	84
17	0	0	0	258	1500	13	84

Las respuestas consideradas se relacionan con la presencia de materia orgánica, como se vio anteriormente para el caso de los lixiviados estabilizados, las sustancias representadas por la DQO y el COD son compuestos recalcitrantes y refractarios a su tratamiento biológico.

En la Tabla 3.11 se presentan las respuestas medidas al final del proceso, también se indican las que se optimizaron por medio de diseño central compuesto.





Tabla 3.11 Parámetros medidos en las pruebas de optimización del proceso solar-Fenton por medio de un DCC

Respuesta	Justificación
DQO	Índice de materia orgánica e inorgánica capaz de oxidarse presente en el lixiviado.
COD	Índice de materia orgánica disuelta en el lixiviado, índice del nivel de mineralización.
Color	Índice de materia orgánica disuelta y de metales que imprimen color a la muestra
Absorbancia	Especifico para monitorear la presencia de compuestos aromáticos.
254nm	
рН	Índice de acidez o alcalinidad, también índice del nivel de mineralización.
Conductividad	Indica la cantidad de especies iónicas en el medio ya sean metálicas, o ácidos carboxílicos.
Turbiedad	Índice de sólidos suspendidos no sedimentados.

Las variables a optimizar son las más críticas como índices de calidad de agua residual y como índice de mineralización, ya que lo que se desea es oxidar todos los contaminantes recalcitrantes para su descarga o posterior tratamiento.

#### 3.3.3 Materiales y reactivos

El lixiviado que se utilizó para las pruebas de la reacción de Fenton sin y con luz solar es el efluente pretratado bajo las mejores condiciones obtenidas en la segunda etapa por coagulación-floculación.

El peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$  que se utilizó es de la marca J.T. Baker al 30%.

## 3.3.4 Sistemas y técnicas experimentales de las pruebas de oxidación

## 3.3.4.1 Reacción de Fenton homogéneo con y sin luz solar

En estas pruebas se utilizó un simulador de irradiación solar modelo SUNTEST CPS+ marca Atlas (Figura 3.2). Este equipo de simulación del espectro solar se ha utilizado en otros trabajos (Sarasa *et al.*, 2006), (Trovó *et al.*, 2009), (Rosa Mosteo et al., 2006) con resultados válidos. Este equipo cuenta con control de temperatura en la cámara de irradiación y control de potencia radiada en un intervalo de  $I_{vis} = 250-765 \text{ W/m}^2$ .

La irradiación global visible presenta un intervalo de longitud de onda de 300-800 nm, la radiación del espectro UV que proporciona el equipo se encuentra en  $\lambda$ =250-400 nm con una irradiación equivalente.







Figura 3.2 Simulador solar utilizado en las pruebas en laboratorio de Fenton y solar Fenton

La Tabla 3.12 presenta la irradiación equivalente de UV que permite aplicar el simulador utilizado en este estudio:

Filtro	Irradiación Global (300-800nm)	Irradiación por intervalo de longitud de onda (W/(m²⋅nm))				
	(W/(m²)	340nm	420nm	250- 300 nm	300- 400 nm	250-400 nm
	250	0.214	0.663	0.2	24.8	25
IR Reflecting Quartz/UV (suprax)	500	0.452	1.353	0.3	52.2	52.5
	765	0.691	2.07	0.4	79.9	80.3

Tabla 3.12 Irradiación por intervalo de longitud de onda, información otorgada por el proveedor del equipo SUNTEST CPS+.

El reactor fue un vaso de precipitados de 250 mL cortado a la mitad y con tapa del mismo material (boro silicato). Como se mencionó anteriormente, este material es el mismo que usan los reactores solares a escala piloto e industrial en la plataforma solar de Almería, además de presentar buenas cualidades ópticas para su uso en fotocatálisis solar. Las características del reactor se presentan en la Tabla 3.13





		•
Parámetro	Valor	Unidades
Volumen	80	mL
Área irradiada	0.027	m²
Profundidad	3.5	cm
Volumen de Reacción	67	mL

Tabla 3.13 Características del reactor utilizado en las pruebas de Fenton y solarFenton

El mezclado del lixiviado y reactivos se realizó mediante un agitador orbital colocado en el interior del simulador, a 150-200 rpm.

La técnica experimental de estas pruebas consistió en primer lugar en la medición en un matraz aforado de 50 mL de lixiviado pre-tratado. Posteriormente, este volumen de muestra se agregó al reactor, y para el diseño 2<sup>k</sup> (pruebas de sondeo) se agregaron dosis de 1530, 2000 y 3060 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de 100, 200 y 300 mg/L de FeCl<sub>3</sub>). Después se agitó la mezcla en un orbital a 220 rpm a 35°C con dosis de energía 0 y 50 kJ/L para solarFenton, por un tiempo de 138 minutos. En el proceso de Fenton no se suministró energía pero además se cubrieron cada uno de los reactores con papel aluminio con el fin de evitar el paso de la luz. Después haber terminado el tiempo de reacción, se midieron los parámetros fisicoquímicos de calidad como el pH, color turbiedad, conductividad eléctrica, DQO, COD, y peróxido residual).

Este procedimiento de manera general se realizó también para las pruebas definitorias del DCC (optimización del proceso Solar-Fenton), pero con dosis diferentes de reactivos (1000, 1500, 2000 y 2177 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 215, 258, 300 y 315 mg/L de FeCl<sub>3</sub>) y de energía ver tabla 3.10. Después haber terminado la prueba se midieron en el efluente los parámetros fisicoquímicos seleccionadas para realizar la optimización del proceso (pH, color turbiedad, conductividad eléctrica, DQO, COD, y peróxido residual).

## 3.3.5 Métodos analíticos empleados en las pruebas Fenton con y sin luz solar

Los parámetros determinados y las técnicas analíticas y equipos empleados para su determinación se presentan en la Tabla 3.1.

El método para la determinación de  $H_2O_2$  fue de tipo espectrofotométrico. El principio de este método es la medida espectrofotométrica de un complejo formado por la reacción selectiva de los iones Ti (V) con el peróxido de hidrógeno en medio ácido (Eisenberg, 1943). En el anexo D se detalla este método de detección. Los reactivos utilizados fueron ácido sulfúrico J.T Baker grado analítico (97.3% pureza). TiO<sub>2</sub> en polvo con 97% pureza, marca TI pure 110. Se preparó una solución de sulfato de titanio (TiSO<sub>4</sub>) disolviendo 1 g de dióxido de titanio en 100 mL de ácido sulfúrico. Al momento





de agregarse se forma una suspensión de color blanca. Posteriormente, suspensión se pone en digestión a 18°C durante 72 horas la suspensión hasta que se forme una solución incolora transparente. Se afora a 500 mL con agua destilada que se adiciona lentamente ya que la reacción es exotérmica.



## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 4.1 Etapa 1 Caracterización del lixiviado crudo

La determinación de los parámetros fisicoquímicos tanto del lixiviado crudo se llevó a cabo en el laboratorio del Instituto de Ingeniería. En la Tabla 4.1 se presentan los valores promedio de cinco determinaciones de las características fisicoquímicas de las muestras de lixiviado crudo colectado en el relleno sanitario de Tlalnepantla.

Tabla 4.1 Caracterización del Lixiviado crudo del relleno sanitario de Tlalnepantla, tomado el 5 de Agosto del2010

Parámetro	μ	±	_ =	Unidades
DQO <sub>T</sub>	3930	±	41	mg/L
DQO <sub>D</sub>	5148	±	140	mg/L
COD	2051	±	28.8	mg/L
рН	8.48	±	0.03	
SST	46.8	±	4	mg/L
Turbiedad	176.4	±	26.6	NTU
Color	10590	±	211	u-Pt-Co
Conductividad	27.7	±	0.17	mS/cm

Considerando que el valor de DQO, el COD y el pH reportado coincide con los criterios de clasificación de lixiviados estabilizados, por lo tanto, el tratamiento de este influente será por medios fisicoquímicos.

Los valores altos de conductividad se atribuyen a que existen una gran cantidad de iones presentes, que podrían ser metales pesados. En la tesis (Báez García y Rossano Guzmán 2009) se reporta una caracterización del lixiviado del relleno sanitario de Tlalnepantla, en la que se muestra la existencia de diversas especies metálicas:





Parámetro	Parámetro 1 <sup>er</sup> muestreo		Unidades	
рН	9.1	8.91		
Conductividad	24.1	15.725	mS/cm	
Zinc	0.74	0.615	mg/L	
Plomo	10.743	1.375	mg/L	
Cobre	1.4	0.235	mg/L	
Hierro	0.976	1.15	mg/L	
Manganeso	3.48	0.68	mg/L	

Tabla 4.2 Caracterización del lixiviado crudo de Tlalnepantla reportada por Báez García y Rossano Guzmán,2009

## 4.2 Etapa 2 Pre-tratamiento del lixiviado crudo por Coagulación-Floculación

## 4.2.1 Pruebas de sondeo de pre-tratamiento del lixiviado crudo por coagulación floculación

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos del pretratamiento que se realizó al lixiviado de relleno sanitario mediante coagulaciónfloculación. Se efectuó un análisis estadístico a estos resultados, utilizando el programa Statgraphics Centurion XV. Este paquete de cómputo permitió determinar la validez de los resultados mediante un análisis de varianza y los factores que afectan significativamente (desde el punto de vista estadístico) al proceso de coagulaciónfloculación del lixiviado. Además, desarrolló los modelos matemáticos que describen el comportamiento de parámetros de respuesta u optimización en función de las variables significativas.

Esta fase exploratoria fue realizada para definir el intervalo de dosis de FeCl<sub>3</sub>, y pH a evaluar en la siguiente fase de optimización.

En la siguiente Tabla 4.4 se observa que hay una mayor remoción de color a pH de 5.1 llegando a un máximo de remoción del 84% con una dosis de 1000 mg/L de FeCl<sub>3</sub>. En cuanto a la Turbiedad, fue posible alcanzar un 90% de remoción, a pH de 4.1 y con 2000 mg/L. Con respecto a la DQO, se obtiene mayor remoción con pH 4.1 de hasta 72%, y aplicando una dosis de coagulante de 2000 mg/L. Estas remociones se pueden atribuir a que cuando es adicionado el FeCl<sub>3</sub> a los lixiviados, y bajo las condiciones ácidas que se evaluaron (pH 4.1 y 5.1), el cloruro de hierro se disocia en Fe<sup>3+</sup>, el cual puede ser hidrolizado y formar especies químicas con carga positiva como

, entre otras. Estos productos de hidrólisis interactúan con los





coloides y materia orgánica con carga negativa, permitiendo así la neutralización de sus cargas (siendo los cationes polinucleares las especies que contribuyen mayoritariamente dicho mecanismo), lo cual produce la desestabilización de los coloides y su aglomeración (Amokrane *et al.,* 1997, Li *et al.,* 2010). En cuanto a la remoción de conductividad, la cual indica indirectamente el contenido de iones inorgánicos presentes en la solución se observa que para todos los tratamientos, las remociones obtenidas son similares y menores a un 20 % este porcentaje de remoción. Este resultado se atribuye a que mediante el proceso de coagulación-floculación no es posible una alta remoción de iones inorgánicos (Deng *et al, 2008*). Sin embargo en la remoción de Sólidos Suspendidos Totales con pH de 4.1 y dosis de FeCl<sub>3</sub> de 2000 92% de remoción y pH de 5.1 y dosis de FeCl<sub>3</sub> de 1000 con 91% siendo similares los porcentajes de remoción así como también hay una tendencia similar los Sólidos Totales.

# 4.2.1.1 Análisis estadístico de las pruebas de sondeo de coagulación floculación

A continuación se presentan los resultados del análisis realizado a los datos obtenidos en el diseño 2<sup>K</sup>, seguido para el pre-tratamiento de coagulación-floculación. Los factores experimentales fueron:

Factor A\_= pH

Factor B\_=Dosis de Hierro

Y como factores de respuesta: color, turbiedad, conductividad, Sólidos Suspendidos totales, sólidos totales y DQO<sub>t</sub>.

Primeramente, se muestra la Tabla de ANOVA (Tabla 4.3) que permite estimar los efectos significativos individuales de los factores siendo así para las respuestas color, turbiedad ,conductividad y sólidos suspendidos totales no tienen ningún efecto significativo ya que los valores de p son mayores de (0.05) con un intervalo de confianza del 95% como se muestra en la Tabla 4.3.

Los valores de  $R^2$  señalan la variación en la variable de respuesta que atribuyen a los factores de optimización. Sin embargo, para las respuestas Sólidos Totales y DQO<sub>t</sub> si hay un efecto significativo en la respuesta para este caso, el factor B (Dosis de Hierro) tiene un efecto significativo en el valor de DQO<sub>t</sub>. Lo que significa que la variación de





este factor afecta de manera significativa a los lixiviados. En la Figura 4.1 se presenta el diagrama de Pareto donde se pueden observar los factores de mayor influencia sobre la DQO<sub>t.</sub>

Análisis de Varianza								
Color		Turbiedad	Conductividad	SST	ST	DQOt		
Factor / combinación	Valor-P	Valor-P	Valor-P	Valor-P	Valor-P	Valor-P		
A:pH inicial	0.2218	0.1964	0.7036	0.0872	0.0201	0.0722		
B:Dosis de Hierro	0.5125	0.1672	0.0545	0.6644	0.6082	0.024		
AB	0.3694	0.5355	1	0.4578	0.5574	0.7817		
R <sup>2</sup>	62.621	72.1812	81.7319	78.304	89.4118	95.5902		

Tabla 4.3 Análisis de varianza para la fase exploratoria coagulación-floculación

Diagrama de Pareto de DQO<sub>t</sub>



Figura 4.1 Diagrama de Pareto de los datos de la DQOt determinada después de la coagulación-floculación

De la Figura 4.3 se puede observar que la dosis de hierro es significativa, es decir aumentado la dosis  $FeCl_3$  aumenta la respuesta  $DQO_t$ , sin embargo para el sistema no es adecuado ya que lo que se requiere es disminuir la  $DQO_t$  empleando la menor dosis de  $FeCl_3$  e incrementar el valor de pH como se observa en la Figura 4.1





La ecuación o modelo matemático que se muestra a continuación se desarrolló utilizando el software Statgraphics, para calcular el valor residual de la DQOt en los intervalos de dosis de hierro y pH aplicados en este trabajo.

DQO<sub>t</sub>= 2130.0 - 180.0\*pH inicial + 280.0\*Dosis de Hierro + 20.0\*pH inicial\*Dosis de Hierro

En la Figura 4.2 se presenta la superficie de respuesta estimada para la DQO<sub>t</sub> construida a partir del modelo matemático.



Figura 4.2. Superficie de respuesta de DQO<sub>t</sub> calculada por el modelo matemático en función de pH y dosis de hierro en las pruebas de sondeo (diseño 2<sup>k</sup>) del proceso de coagulación-floculación del lixiviado crudo

La variable o factor A (pH) presentó un efecto significativo sobre la remoción de sólidos totales, tal como lo muestra la Figura 4.3 que presenta el diagrama de Pareto, donde se pueden observar los factores de mayor influencia sobre la DQO<sub>t</sub>.







Figura 4.3 Diagrama de Pareto de los datos de Sólidos totales determinada después de la coagulaciónfloculación

La ecuación o modelo matemático que se muestra a continuación se desarrolló utilizando el software Statgraphics, para calcular la producción de lodos en términos de sólidos totales en los intervalos de dosis de hierro y pH aplicados en este trabajo.

ST DE LODO = 22.1344 - 0.517375\*pH inicial + 0.065125\*Dosis de Hierro - 0.075125\*pH inicial\*Dosis de Hierro

En la Figura 4.4 se presenta la superficie de respuesta estimada a partir del anterior modelo matemático, la cual indica que aumentado el pH y disminuyendo la dosis de FeCl<sub>3</sub> se tienen los valores más bajos para este parámetro.







Figura 4.4 Superficie de respuesta de Sólidos Totales de lodo calculada por el modelo matemático en función de pH y dosis de hierro en las pruebas de sondeo (diseño 2<sup>k</sup>) del proceso de coagulación-floculación del lixiviado crudo



Tratamíento de lixíviados mediante procesos de oxídación avanzada Fenton y Solar-Fenton en fase homogénea



Experimento	Dosis de FeCl <sub>3</sub> (mg/L)	pH inicial	pH final	Turbiedad final UNT	%Remoción Turbiedad	Conductividad mS/cm	%Remoción Conductividad	Color real uPt-Co	%Remoción Color	DQO Total mg O <sub>2</sub> /L	%Remoción DQO T	SST mg/L	% SST	ST Lodo g/L
1	1000	4.1	3	144.1	18.3	30.6	10.22	7940	25	3080	40	4240	67	22.717
2	1000	5.1	3.36	60.4	65.8	31.5	13.46	1920	82	2760	46	3400	74	21.907
3	2000	4.1	2.92	17.67	90	32.5	17.07	2340	78	1880	63	1000	92	21.847
4	2000	5.1	2.77	37.08	79	31.9	14.91	2620	75	2460	52	6200	52	22.983
5	1000	4.1	3.01	55.09	68.8	32.1	15.63	2600	75	2060	60	3400	74	22.867
6	1000	5.1	3.31	31.25	82.3	31.5	13.46	1660	84	1740	66	1200	91	21.307
7	2000	4.1	2.95	22.92	87	32.7	17.79	2080	80	1420	72	1160	91	21.407
8	2000	5.1	2.78	47.27	73.2	33	18.87	3100	71	1640	68	2120	83	22.04

Tabla 4.4 Resultados del Diseño experimental 2<sup>k</sup> del pre-tratamiento Coagulación-Floculación





## 4.2.2 Pruebas definitorias de pre-tratamiento del lixiviado crudo por coagulación floculación

De acuerdo los resultados de las pruebas de sondeo de coagulación-floculación, y utilizando el programa Statgraphics, en las pruebas definitorias se procedió a evaluar un valor mínimo de pH mayor a los evaluados previamente. Para tal fin se empleó un DCC, utilizando valores de pH de 4.93, 5, 5.5 6.0 y 6.07, el límite superior es muy cercano al mejor valor de pH determinado en las pruebas de sondeo y al reportado por Marañon *et al.*, (2008). Asimismo con este intervalo de valores de pH se reduce el consumo de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lo que implica un ahorro económico. También las dosis de hierro se mantuvieron dentro del rango aplicado en el diseño 2<sup>k</sup> 1000 y 2000 mg/LFeCl<sub>3</sub> pero debido a las características propias DCC se evaluaron como valores inferior y superior las dosis de 926 y 2074mg/L FeCl<sub>3</sub> así como un punto central de 1500 mg/L de FeCl<sub>3</sub>.

En la Tabla 4.5 se muestran los valores experimentales obtenidos en el Diseño Central Compuesto observando que se tiene una remoción de Color de 90-93%, con diferentes combinaciones de pH y dosis de coagulante: a pH de 5.5 con dosis de 1500 y 2074 mg/L de FeCl<sub>3</sub>, a pH de 6.0 con dosis de 2000 mg/L de FeCl<sub>3</sub> y con un pH de 6.07 a dosis de 1500 mg/L de FeCl<sub>3</sub>. En cuanto a la turbiedad se tienen las mejores remociones (93-98%) a pH de 4.93 y 1500 mg/L FeCl<sub>3</sub>, a pH de 5.7 con dosis de 1500 y 2074 mg/L de FeCl<sub>3</sub> a pH de 6.07 y 1500 mg/L FeCl<sub>3</sub>. Para DQO las dos mejores remociones se obtienen a pH de 6.0 con dosis de 2000 mg/L de FeCl<sub>3</sub>. (81% de remoción) y a un pH de 6.07 con dosis de 1500 mg/L de FeCl<sub>3</sub> (70% de remoción).

Asimismo, en estas pruebas se midió el contenido de hierro disuelto, mediante absorción atómica. En este caso se observan contenidos elevados de hierro que podrían ser utilizados en las pruebas del proceso de Fenton y solar Fenton.





	Experimentos	Dosis de FeCl₃	pH inicial	pH final	Turbiedad UNT	% Remoción Turbiedad	Color uPt-Co	% Remoción Color	DQO Total mgO <sub>2</sub> /L	%Remoción DQO	Fe mg/L
	1	1500	6.07	2.97	12.15	93	1380	87	1640	68	109
	2	2000	5.07	3.11	13.99	92	2680	75	1760	66	323
	3	1500	5.51	3.47	11.89	93	2020	81	1920	63	224
	4	926	5.5	3.19	19.21	89	1600	85	1680	67	54
	5	1000	6.02	4.28	14.53	92	1560	85	2060	60	71
	6	2000	6.02	3.44	12.32	93	2120	80	960	81	273
	7	1500	5.51	3.56	51.07	71	2080	80	2200	57	191
	8	2074	5.5	2.75	12.85	93	1940	82	1180	77	273
	9	1500	5.51	3.55	12.51	93	780	93	2440	53	144
	10	1000	5.07	3.46	24.46	86	5120	52	5000	3	13
1	11	1500	4.94	2.78	46.07	74	2640	75	1680	67	184
	1	1500	6.07	3.06	3.32	98	1020	90	1540	70	108
	2	2000	5.02	2.62	13.57	92	1920	82	2040	60	193
	3	1500	5.51	2.82	28.05	84	1900	82	1620	69	157
	4	926	5.52	3.37	38.98	78	1340	87	2200	57	43
	5	1000	6.01	3.49	53.65	70	2220	79	2080	60	39
	6	2000	6	2.87	13.63	92	1440	86	1840	64	121
	7	1500	5.5	2.93	3.73	98	1560	85	2260	56	90
	8	2074	5.52	2.73	2.91	98	1940	82	1560	70	145
	9	1500	5.52	3.02	4.27	98	1220	88	2540	51	81
	10	1000	5	3.09	11.56	93	1520	86	1960	62	48
2	11	1500	4.93	2.86	9.02	95	1560	85	1980	62	84

Tabla 4.5 Resultados del DCC para el pre-tratamiento Coagulación-Floculación





# 4.2.2.1 Análisis estadístico de los resultados de las pruebas definitorias de coagulación-floculación

Con el fin de determinar si el conjunto de datos obtenidos de la experimentación realizada es válido y preciso, así como para determinar los factores individuales que afectan significativamente el proceso estudiado y los efectos generados de las combinaciones de los factores, se realizó un análisis de varianza (ANOVA).

También con fines de ahorro en tiempo para la obtención de resultados, el análisis de varianza se realizó con el programa estadístico computacional Statgraphics versión XV. El uso de este tipo de programas, permite obtener de manera sencilla, rápida y confiable diversos parámetros de utilidad en la interpretación de resultados. Es un hecho común que en el análisis estadístico se fije un nivel de significancia de  $\alpha$ =0.05, es decir, un nivel de confianza de 95%. El valor de P, en la estadística, es ampliamente utilizado en la toma de decisiones, puede definirse como el nivel de significancia menor en el que el valor observado de la estadística de prueba es significativo. Para el presente trabajo, el paquete estadístico Statgraphics presenta el cálculo para el valor de P. Los modelos matemáticos obtenidos permitieron estimar las condiciones de pH y dosis de hierro con las cuales se obtiene la mayor remoción de materia orgánica medida como demanda química de oxígeno (DQO) y de otros parámetros de optimización.

A continuación se presenta la tabla ANOVA para los resultados obtenidos durante las pruebas de coagulación-floculación para el pre-tratamiento de lixiviados para el DCC.

Análi				
Color		Turbiedad	Hierro residual	DQO t
Factor / combinación	Valor-P	Valor-P	Valor-P	Valor-P
A:FeCl3	0.6009	0.2176	0.0017	0.0138
B:pH	0.9119	0.3085	0.198	0.412
AA	0.1725	0.9151	0.7895	0.8507
AB	0.0735	0.5938	0.562	0.0239
BB	0.2165	0.983	0.5498	0.9341
R <sup>2</sup>	34.6775	29.4506	81.8543	36.6283
Lack-of-fit	0.1989	0.8107	0.4973	0.0782

Tabla	4.6 Análisis d	de varianza	para las	pruebas	definitorias	de coag	ulación-flo	oculaciór
						0		





De la Tabla 4.6 para el color, turbiedad se observa que los valores de P son mayores de 0.05 lo cual indica que no hay un efecto significativo para estos parámetros., sin embargo, los modelos matemáticos calculados para ambos parámetros aprobaron la prueba de Lack-of Fit o falta de ajuste con un 95% de confianza. En cuanto a la DQO<sub>t</sub> se observa un efecto significativo del factor A (FeCl<sub>3</sub>) y la interacción entre el factor A (FeCl<sub>3</sub>) y B (pH), lo cual significa que un aumento de la dosis de FeCl<sub>3</sub> y del pH ocasiona una disminución del valor residual de este parámetro, como también se observa en el siguiente diagrama de Pareto. Además, este modelo aprobó la prueba de falta de ajuste con un 95% de nivel de confianza. En el caso del contenido residual de hierro, tienen un efecto significativo el factor A o dosis de coagulante (FeCl<sub>3</sub>) como se observa en el diagrama de Pareto, y la prueba falta de ajuste fue aprobada por el modelo matemático correspondiente, con un 95% de confianza.



Figura 4.5 Diagrama de Pareto de los datos de DQOt determinada después de las pruebas definitorias de coagulación-floculación







Figura 4.6 Diagrama de Pareto de los datos de Fe residual determinada después de las pruebas definitorias de coagulación-floculación

En la Figura 4.7



a la Figura 4.10 se puede observar la superficie de respuesta para los parámetros de optimización de estas pruebas y debajo de éstas su respectivo modelo matemático.



95









Figura 4.8 Superficie de respuesta de turbiedad residual determinada con el modelo matemático después de las pruebas definitorias de coagulación-floculación







Figura 4.9 Superficie de respuesta de hierro residual determinada con el modelo matemático después de las pruebas definitorias de coagulación-floculación



Figura 4.10 Superficie de respuesta de DQOt residual determinada con el modelo matemático después de las pruebas de sondeo de coagulación-floculación

#### 4.2.2.2 Cálculo de valores óptimos del pre-tratamiento coagulaciónfloculación a partir de los datos de pruebas definitorias

Los modelos matemáticos anteriores se utilizaron para calcular los valores de pH de trabajo y dosis de FeCl<sub>3</sub> a utilizar para alcanzar la máxima remoción de los parámetros de optimización.

Tabla 4.7 Tabla de valores óptimos dosis de coagulante y pH del pre- Tratamiento del lixiviado crudo por<br/>coagulación-floculación







Para esos valores de pH y dosis de coagulante el lixiviado pretratado por coagulaciónfloculación-sedimentación y filtración sobre arena, presentó las siguientes características fisicoquímicas:

 Tabla
 4.8 Características fisicoquímicas del influente y efluente pre-tratado por coagulación-floculación-sedimentación y filtración sobre arena

pH inicial	pH final	Turbiedad UNT	Color u-PtCo	DQOt mgO <sub>2</sub> /L	COD mgC/L	Fe mg/L	ST g/L
6.06	3.0	19	2040	1530	678	200	3.14

#### 4.2.3 Etapa 3 Pruebas de sondeo de la reacción de Fenton con y sin luz solar para el tratamiento del lixiviado clarificado y filtrado

Los resultados de estas pruebas se presentan en la

Tabla 4.9, en la que se puede observar que con el solar Fenton se obtiene una mejor remoción de materia orgánica de hasta 36% respecto a las pruebas en ausencia de luz solar de 27%. En el caso de Carbono Orgánico Disuelto en presencia de luz solar se obtuvo hasta un 80% y sin luz solar de 40%. Además, para el caso de la adición de Fe<sup>3+</sup> se puede observar, tomando en consideración que el contenido del influente fue de 200 mg/L, que en algunos casos se obtuvieron valores muy altos debido al hierro redisuelto de los compuestos organometálicos de hierro (Vitor et al., 2010), de hecho en algunos no se adicionó hierro debido a que la cantidad inicial fue suficiente para tener el valor mínimo de este metal para realizar la reacción de Fenton según la matriz de experimentos, teniendo así una disminución de costos en reactivo., sin embargo, al adicionar hierro en dosis de 200 y 300 mg/L aumenta la concentración de hierro pero se mantiene bajo el COD; esto indica que la reacción de foto-Fenton no es capaz de degradar compuestos oxidados como ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, que podrían contribuir a la disminución en el pH de 3.0 al final del experimento. En el trabajo realizado por Vitor et al., 2010 el pH oscila en el rango de 2.6-2.9 con dosis de peróxido en exceso entre 200 y 500 mg/L realizando el tratamiento de un lixiviado intermedio con una dosis de energía de 50 kJ/L para una DQO de 2250 mg/L.





## Tabla 4.9 Resultados del diseño 2 ko pruebas de sondeo del tratamiento de la reacción de Fenton con luz y sin luz solar

	Docio	Docio		Energía									Peróxido	
		FeClo	Energía	min a	Color	%Remoción	Turbiedad	%Remoción			COD	%remoción	hidrógeno	%consumo
Prueba	mg/L	mg/L	kJ/L	765	1:20uPtCo	Color	UNT	Turbiedad	mgO <sub>2</sub> /L	%Remoción	mgC/L	COD	residual mg/L	Peróxido
1	1530	300	0	0	1200	41	21	11	1360	11	401	40.86	19.78	99.8
2	3060	200	50	318	440	78	12.88	32	1000	35	499.8	26.28	6.44	99.9
3	3060	300	0	0	860	58	10.32	46	1200	22	503.6	25.72	19.1	99.7
4	1530	300	50	318	740	64	11.54	39	1500	2	693.2	2.24	11.6	99.8
5	1530	200	50	318	800	61	15.76	17	1520	1	121.02	82.15	14.26	99.8
6	3060	200	0	0	520	75	13.02	31	1200	22	490.2	27.70	39.24	99.9
7	3060	300	50	318	540	74	7.52	60	980	36	509.6	24.84	9.08	99.9
8	1530	200	0	0	1180	42	19.29	2	1120	27	372.4	45.07	19.78	99.8
9	1530	300	0	0	1300	36	20.46	8	1300	15	596.4	12.04	19.9	99.8
10	3060	200	50	318	360	82	10.91	43	980	36	511.4	24.57	7.84	99.9
11	3060	300	0	0	840	59	9.03	52	1160	24	507.4	25.16	20.3	99.7
12	1530	300	50	318	700	66	10.71	44	1360	11	578.2	14.72	13.6	99.7
13	1530	200	50	318	780	62	14.36	24	1600	5	562.6	17.02	11.78	99.8
14	3060	200	0	0	600	71	12.87	32	1120	27	495.8	26.87	41.9	99.8
15	3060	300	50	318	480	76	6.74	65	1020	33	496.4	26.78	7.48	99.9
16	1530	200	0	0	1020	50	19.57	3	1140	25	563.8	16.84	17.44	99.8





# 4.2.3.1 Análisis estadístico de los resultados de las pruebas de sondeo para la reacción de Fenton sin y con luz solar

A continuación se presenta el análisis de varianza (ANOVA) de los resultados de las pruebas de sondeo para la reacción de Fenton sin y con luz solar. De acuerdo a la Tabla 4.10 hay un efecto positivo significativo en los factores A (peróxido), C (energía) y BC (hierro-energía) en la respuesta color, es decir un incremento de estas variables genera un incremento en el porcentaje de remoción del color. Los efectos negativos de las variables e interacciones hacia la respuesta son aquellos que al disminuir su valor producen un aumento en la variable respuesta, siendo estas de manera individual el factor B y las interacciones de AC y AB. En la respuesta turbiedad los factores que afectan de manera significativa son de manera individual: factores A, C, B y las interacciones de BC y AB con efecto positivo en la respuesta turbiedad y teniendo como efecto negativo a la interacción AC. De acuerdo a la tabla se también se observa al peróxido residual con un efecto positivo en la respuesta a los factores C y las interacciones AC y AB, para la respuesta de DQO<sub>t</sub> la Tabla 4.10 muestra que los factores que afectan de manera positiva a la respuesta DQO<sub>t</sub> son el factor A y la interacción AC y BC, y para el COD no se observa ningún factor significativo.

Análisis de Varianza 2 <sup>k</sup> de Fenton sin luz y con luz solar											
	Color	Turbiedad	DQO <sub>t</sub>	COD							
Factor / combinación	Valor-P	Valor-P	Valor-P	Valor-P	Valor-P						
A:peróxido	0	0	0.2223	0.0001	0.8102						
B:Fe	0.0027	0.0002	0.0633	0.515	0.2247						
C: energía	0	0	0.0002	0.255	0.9361						
AB	0.0213	0.0106	0.0475	0.7922	0.2511						
AC	0.0162	0.0002	0.0065	0.0003	0.997						
BC	0.0073	0.033	0.049	0.0492	0.3571						
R <sup>2</sup>	97.9451	98.2985	90.2058	92.72	44.0449						

Tabla 4.10 Análisis de varianza de las pruebas de sondeo para la reacción de Fenton sin y con luz solar





En la Figura 4.11 a Figura 4.13 se muestra el análisis que se realizó en el programa Statgraphics Centurion XV para obtener los modelos y en base a estos se calcularon las condiciones óptimas para el DCC diseño Central Compuesto.





Figura 4.11 Superficie de respuesta de residuales de color y turbiedad determinados con el modelo matemático después de las pruebas de sondeo de la reacción de Fenton sin y con luz solar









Figura 4.12 Superficie de respuesta de residuales de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y DQOt determinados con el modelo matemático después de las pruebas de sondeo de la reacción de Fenton sin y con luz solar







Figura 4.13 Superficie de respuesta de residuales de color y turbiedad determinados con el modelo matemático después de las pruebas de sondeo de la reacción de Fenton sin y con luz solar

## 4.2.4 Etapa 3 Pruebas definitorias de la reacción de Fenton con y sin luz solar para la optimización del tratamiento del lixiviado clarificado y filtrado

En la Tabla 4.10 se presentan los resultados de estas pruebas y en la cual observa que hay un decremento más o menos significativo de cada uno de los parámetros de optimización medidos, en función de los valores de las variables estudiadas. Por ejemplo, en cuanto los parámetros de la carga orgánica (DQOT y COD) los porcentajes de remoción oscilan respectivamente 1.96-52.94% y 26.58-53.22%. Para color y turbiedad los intervalos de remoción son más altos y menos amplios que los de DQOt y COD, respectivamente 60.78-92.16% y 61.32-99.95%. El mejor experimento realizado a una dosis de energía de 20 KJ/L y dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 2000 y FeCl<sub>3</sub> 300 con consumo de peróxido de 99.74% permitió obtener remociones de color de 90.2%, turbiedad de 97.27%, DQOt 52.94% y de Carbono Orgánico Disuelto de 48.26%.Los resultados del mejor experimento ponen en evidencia la aportación de la luz solar sobre la eficiencia del proceso.





Pruebas	Fe mg/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg/L	Solar KJ/L	Luz min	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Residual mg/L	% Consumo H <sub>2</sub> 0 <sub>2</sub>	Color uPtco	% Remoción Color	Turbiedad UNT	% Remoción Turbiedad	DQOT mg mgO <sub>2</sub> /L	% Remoción DQOT	COD mg/L	%Remoción COD
	258	1500	4	23	19.88	98.67	740	63.73	7.35	61.32	1960	28.10	444.6	34.42
1	258	1500	4	23	19.56	98.70	720	64.71	7.2	62.11	1940	26.80	439	35.25
	300	2000	6	39	3.92	99.74	680	66.67	0.27	98.58	1400	8.50	395.2	41.71
	300	1000	6	39	3.56	99.76	540	73.53	0.59	96.89	1420	7.19	427.8	36.90
	215	1000	6	39	6.6	99.56	380	81.37	0.3	98.42	1620	5.88	435.8	35.72
	215	2000	6	39	5.08	99.66	240	88.24	0.49	97.42	1740	13.73	332.2	51.00
	300	2000	6	39	5.76	99.62	600	70.59	0.29	98.47	1500	1.96	317.2	53.22
	300	1000	6	39	3.96	99.74	500	75.49	0.48	97.47	1440	5.88	338.8	50.03
	215	1000	6	39	4.92	99.67	340	83.33	0.28	98.53	1720	12.42	437.6	35.46
2	215	2000	6	39	4.96	99.67	260	87.25	0.39	97.95	1580	3.27	320	52.80
	315	1500	13	84	5.2	99.65	300	85.29	0.21	98.89	1060	30.72	399.8	41.03
	258	2177	13	84	4.88	99.67	260	87.25	0.01	99.95	1240	18.95	497.8	26.58
	200	1500	13	84	3.64	99.76	180	91.18	0.01	99.95	1000	34.64	421.6	37.82
	258	823	13	84	17.6	98.83	820	59.80	2.28	88.00	1438	6.01	562.8	16.99
	258	1500	13	84	3.24	99.78	160	92.16	0.01	99.95	1340	12.42	325.4	52.01
	258	1500	13	84	4.24	99.72	240	88.24	0.02	99.89	1020	33.33	436.8	35.58
	258	1500	13	84	6.44	99.57	180	91.18	0.05	99.74	1200	21.57	422.2	37.73
3	315	1500	13	84	5.24	99.65	280	86.27	0.19	99.00	1100	28.10	348	48.67
	258	2177	13	84	4.8	99.68	248	87.84	0.24	98.74	1300	15.03	302.4	55.40
	200	1500	13	84	3.56	99.76	184	90.98	0.08	99.58	1200	21.57	351	48.23
	258	823	13	84	17.64	98.82	800	60.78	2.08	89.05	1440	5.88	434.6	35.90
	258	1500	13	84	3.2	99.79	165	91.91	0.05	99.74	1240	18.95	352.2	48.05
	258	1500	13	84	4.16	99.72	180	91.18	0.02	99.89	1280	16.34	351.6	48.14
	258	1500	13	84	0.644	99.96	247	87.89	0.01	99.95	1380	9.80	383.2	43.48
	300	2000	20	130	5.52	99.63	220	89.22	0.1	99.47	1167	23.73	324.2	52.18
	300	1000	20	130	3.88	99.74	220	89.22	0.96	94.95	927	39.41	406.8	40.00
	215	1000	20	130	5	99.67	200	90.20	0.83	95.63	880	42.48	435	35.84
4	215	2000	20	130	4.96	99.67	200	90.20	0.82	95.68	995	34.97	337	50.29

Tabla 4.10 Resultados de las pruebas definitorias del proceso de Fenton con y sin luz para el tratamiento del lixiviado clarificado y filtrado.





	300	2000	20	130	3.84	99.74	200	90.20	0.52	97.26	720	52.94	350.8	48.26
	300	1000	20	130	3.64	99.76	240	88.24	0.48	97.47	930	39.22	311.6	54.04
	215	1000	20	130	6.4	99.57	280	86.27	0.39	97.95	895	41.50	333.4	50.83
5	215	2000	20	130	4.96	99.67	260	87.25	0.58	96.95	996	34.90	319.4	52.89
	258	1500	22	146	3.12	99.79	500	75.49	1.38	92.74	900	41.18	394.4	41.83
6	258	1500	22	146	3	99.80	460	77.45	1.01	94.68	890	41.83	382.4	43.60

Tabla 4.10 Continuación de los resultados de las pruebas definitorias del proceso de Fenton con y sin luz para el tratamiento del lixiviado clarificado y filtrado.





## 4.2.4.1 Análisis estadístico de los resultados de las pruebas definitorias para la reacción de Fenton con y sin luz solar

A continuación se presenta el análisis de varianza (ANOVA) de los resultados de las pruebas definitorias para la optimización de la reacción de Fenton con y sin luz solar. En la Figura 4.13 se observa que la comparación del valor P general de (0.05) con el valor P de cada factor y de la interacción de los factores, permite identificar los factores individuales o sus interacciones que son significativos sobre la variable respuesta, en este caso, el porcentaje de remoción de cada parámetro fisicoquímico seleccionado. Por tanto, todos los valores P de los factores que se encuentran por debajo del valor P general, tendrán un efecto significativamente diferente de cero sobre la variable de respuesta. Un valor P considerado estadísticamente significativo, es aquel menor de 0.05 con un nivel de confianza de 95% establecido por el programa Statgraphics para

Análisis de	Varianza	DCC de Fe	enton con lu	uz solar	
	Color	Turbiedad	Peróxido	DQO t	COD
Factor / interacción	Valor-P	P Valor-P Valor-P		Valor-P	Valor-P
A:Fe	0.079	0.0001	0.0175	0.085	0.8279
B:peróxido	0.6361	0.0002	0.011	0.0428	0.3354
C: energía	0.8333	0.2085	0.9112	0.909	0.2497
AA	0.0341	0.0101	0.0307	0.0043	0.643
AB	0.506	0.0003	0.2278	0.0481	0.0759
AC	0.0472	0.0025	0.0084	0.5175	0.3434
BB	0.933	0.0035	0.0062	0.0156	0.9662
BC	0.0576	0.0056	0.0159	0.1499	0.1237
CC	0.5844	0.0014	0.0196	0.7696	0.2806
Prueba falta de ajuste	0.1811	0.0003	0.0131	0.0924	0.4779
R <sup>2</sup>	44.013	34.1583	39.4802	67.3827	47.6548

Tabla 4.11 Análisis de varianza para las pruebas definitorias de la reacción de Fenton con y sin luz solar

Para el color se observa que las interacciones AA y AC tienen un efecto significativo en la respuesta pero de manera negativa por que al aumentar estos factores hacen que





aumente el valor de este parámetro. Para la turbiedad las variables que tienen un efecto significativo de manera positiva son la interacción BC que hacen que no aumente la respuesta; también para el caso de el  $H_2O_2$  residual, en cuanto a la DQ t los efectos que parecen ser significativos afectan de manera negativa ya que esto haría que aumentara la respuesta. Para los factores del COD ninguno de estos valores es menor a 0.05 por lo que no hay ningún efecto significativo, sin embargo los modelos se ajustan o describen aceptablemente los resultados experimentales, de acuerdo a la prueba de falta de ajuste son color, DQ t y COD como se observa en la Tabla 4.11.

En la Figura 4.14 se observa para el color que, con la menor dosis de  $FeCl_3$  y menor dosis de  $H_2O_2$  se tiene la mejor remoción de este parámetro; lo mismo sucede para la turbiedad, la DQOt, Carbono Orgánico Total y consumo de  $H_2O_2$ .


#### Tratamiento de lixíviados mediante procesos de oxidación avanzada Fenton y Solar-Fenton en fase homogénea





Figura 4.14 Superficies de respuestas del DCC experimental Solar-Fenton

# 4.2.4.2 Cálculo de valores óptimos de las variables del tratamiento de la reacción de Fenton sin y con luz solar a partir de los datos de pruebas definitorias

Con los modelos matemáticos desarrollados para cada una de las variables los cuales fueron calculados por el programa Statgraphics Centurion XV que se utilizaron para calcular las dosis de  $FeCl_{3 y} H_2O_2 y$  energía con las cuales se obtuvieron los mayores porcentajes de remoción de carga orgánica (Tabla 4.12).



Tratamíento de lixíviados mediante procesos de oxidación avanzada Fenton y Solar-Fenton en fase homogénea



Tabla 4.12 Valores con los que se obtuvieron mejores resultados y las dosis de peróxido y hierro a aplicar al lixiviado clarificado, filtrado y tratado por el proceso de Fenton homogéneo sin luz solar

Factor	Dosis de FeCl <sub>3 y</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y energía con las cuales se obtuvieron los mayores porcentajes de remoción de carga orgánica					
Peróxido mg/L	1530					
Fe mg/L	200					
Energía KJ/L	0					

En la siguiente Tabla 4.13 se observan los valores que se calcularon con el programa Statgraphics, comparándolos con los valores de la Tabla 4.10 están dentro del intervalo del mínimo y el máximo para la reacción de Fenton sin luz solar.

Tabla 4.13 Características fisicoquímicas del proceso de Fenton sin luz solar tratado bajo las mejores condiciones

Valores iniciales	Característica fisicoquímica	Valores	% remoción
678	COD mg/L	549.10	45
2040	Color u-Ptco	1121.34	42
1530	DQOt mgO <sub>2</sub> /L	1332.65	27
-	Peróxido Residual mg/L	16.57	99.8 consumo
19	Turbiedad UNT	18.20	2

En base a los modelos matemáticos del proceso de Solar-Fenton se calcularon la dosis óptima de  $FeCl_3$ ,  $H_2O_2$  y de energía como se observa en la Tabla 4.14, y se obtuvieron los valores mínimos y máximos que se obtienen en la pruebas para este proceso (Tabla 4.15).

Tabla 4.14 Valores óptimos de dosis de peróxido, hierro y energía solar a aplicar al lixiviado clarificado, filtrado y tratado por el proceso Solar-Fenton

Factor	Valores Óptimos			
Peróxido mg/L	1500			
Fe mg/L	258			
Energía KJ/L	13			





Valores iniciales	Característica fisicoquímica	Valores	% remoción
678	COD mg/L	328.82	35
2040	Color u-PtCo	160	88.24
1530	DQOt mgO <sub>2</sub> /L	1077.65	33
-	Peróxido Residual mg/L	4.54	99.72
19	Turbiedad UNT	0.32	99.89

Tabla 4.15 Características fisicoquímicas del proceso Solar-Fenton tratado bajo condiciones óptimas

Estos resultados son significativamente mejores, respecto a los obtenidos sin luz solar y a los datos reportados en el trabajo realizado por Sandoval (2007), en el que se trató un lixiviado viejo con un pH de trabajo de 8, aplicando un intervalo mayor de dosis de energía de entre 0-1,315 kJ/L y de tiempo de exposición de 0-19.5 horas, y una DQO de 3,907mg/L la cual es significativamente más alta a la de este estudio., este autor realizó también pruebas con un pH de trabajo de 3, con dosis de energía de entre 0-1,993 kJ/L, a 22.5 horas acumuladas de experimentación obteniendo una eficiencia de remoción de DQO del 48% con relaciones de DQO:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:2.125;Fe(II):H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:25. Las condiciones óptimas reportadas por Kim et al., (1997) para el tratamiento de lixiviados de un relleno sanitario con la reacción de foto-Fenton fueron 1.2 X 10<sup>-3</sup> mol/L (67.2 mg/L) de Fe (II) adicionado, pH=3 y la relación estequiométrica DQO: H2O2 de 1:1 (g de DQO=2.125g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Con una energía de 80kWm<sup>-3</sup> pudieron obtener una remoción de demanda química de oxígeno mayor de 70%. También considerando los resultados reportados en el trabajo de Galicia-Sánchez (2006), quien reporta eficiencias de remoción de DQO de 29% en lixiviados generados en el tiradero a cielo abierto de Xalapa, Veracruz con el proceso de foto-Fenton, con los obtenidos en este trabajo se puede determinar que éstos últimos son significativamente mejores. La cantidad de reactivos que se adicionaron al lixiviado fue de 150mg de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O/L (5.39X10<sup>-4</sup>M) y de 4 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L ( $3.53X10^{-2}$ M). Los lixiviados estuvieron expuestos a la radiación solar por un tiempo de 145 minutos. La energía acumulada determinada en función a la radiación incidente en el sistema corresponde a 133 kJ/L. La eficiencia del proceso es baja debido a que se trabajó con el pH original del lixiviado (pH=8) y el óptimo del proceso foto-Fenton es menor. El tiempo que los lixiviados estuvieron expuestos a la radiación solar es muy poco, lo que explica la baja eficiencia. En la siguiente Tabla 4.16 se observan los resultados algunos trabajos que han realizado tratamiento de lixiviados por la reacción de Fenton con luz solar y en ausencia de ésta.





Tabla 4.16 Comparación de investigaciones realizadas aplicando el proceso de Fenton en ausencia de luz y con luz solar para el tratamiento de lixiviados

Tratamiento	%DBO₅	%DQO	%COT	%COD	Referencia	Observaciones
Fenton	-	97	-	-	Bae <i>et a</i> l (1997)	Tratamiento con Fenton seguido de tratamiento biólogico con lodos activados
	-	60	-		Gau y Chang (1996)	Ninguna
	-	70	-	-	Lau <i>et al</i> (2001)	Lixiviados pretratados con un proceso anaerobio (UASB en inglés)
	-	70	-	-	Kim <i>et al</i> (1997)	Lixiviados pretratados biológicamente, se utilizó una lámpara de mercurio
Foto-Fenton	-	29	-	-	Galicia- Sánchez (2006)	Tiempo de experimentación:145 minutos
	13	73	83	-	Sandoval (2007)	Tiempo de experimentación:22.5 horas
	-	83	-	-	Vitor <i>et al</i> 2010	Tratamiento de lixiviados realizado en una planta piloto CPCs.
		20- 24%			Elisangela <i>et</i> <i>al</i> .,2011	Tratamiento de lixiviados maduros dosis de 60 mg/l FeCl <sub>3</sub> planta piloto CPCs
		36		82	Esta investigación	Tiempo de experimentación 318 min





### 4.2.5 Estimación de costos de reactivos para el tratamiento de lixiviado por los procesos coagulación-floculación y la reacción de Fenton sin y con luz solar

Para realizar la estimación de costos se tomó en cuenta el precio de los reactivos para realizar la reacción de Fenton con y sin luz solar, incluyendo los costos del pretratamiento de coagulación-floculación. También esta estimación de costos se realizó de acuerdo a los valores óptimos, y mejores condiciones de remoción ya mencionados en las Tabla 4.12 y Tabla 4.14.

Proceso	\$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /m <sup>3</sup>	$H_2O_2 / m^3$	\$FeCl₃ /m³	\$ Costo total/ m <sup>3</sup>
Sin luz solar	199	3,164.8	549	3,912.8
Con luz solar	199	1,376	453.25	2,028.25

Como se puede observar en la Tabla 4.12 el experimento al cual no se le aplicó luz solar tiene porcentajes de remoción altos en cuanto al color, DQO<sub>t</sub> y consumo de peróxido teniendo un costo de \$ 3,912.8 /m<sup>3</sup>, aplicando luz solar al proceso los costos se reducen a \$ 2,028.25/ m<sup>3</sup>. Sin embargo, este costo es aproximadamente dos veces más costoso que el reportado para uno de los trenes más caros aplicados para la depuración de un lixiviado tratado por ozono/carbón activado/proceso biológico. Debido a esto, sería necesario evaluar una alternativa del reactivo de Fenton en fase heterogénea (para evitar la pérdida del catalizador) y con luz solar.





#### CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó a nivel laboratorio el tratamiento de lixiviados estabilizados de relleno sanitario mediante el proceso de Fenton en fase homogénea con y sin luz solar.

Con base en un análisis de los resultados de las pruebas realizadas se determinó que:

- Para el proceso de Fenton con y sin luz solar, en general, las tres variables evaluadas (dosis de hierro, peróxido y en el caso de solar-Fenton la dosis de hierro, peróxido y energía) y sus interacciones presentaron un efecto significativo sobre la eficiencia de tratamiento de la carga orgánica del lixiviado clarificado y filtrado (tratado bajo las condiciones óptimas de coagulación-floculación).
- Los modelos matemáticos desarrollados en este trabajo permitieron calcular las mejores condiciones del proceso de Fenton homogéneo con (solarFenton) y sin luz solar. Los valores óptimos de los factores experimentales de solarFenton con los cuales se obtuvieron los mayores porcentajes de remoción de COD y DQO fueron los siguientes: dosis de FeCl<sub>3</sub> 258mg Fe/L, dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,500 mg/L y de energía, 13 KJ/L. Para estos valores se obtuvieron remociones máximas de 33% de DQO y 35%COD. Para el proceso de Fenton sin luz solar, los valores de los factores experimentales con los cuales se obtuvieron los valores máximos de remoción de DQO fueron los siguientes: dosis de FeCl<sub>3</sub>, 200 mg Fe/L y dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1530 mg/L. Para estos valores se obtuvieron remociones máximas de DQO de hasta 27 %.
- De acuerdo a la estimación de costos de reactivos, realizada se observa que al experimento al cual no se le aplicó luz solar en cuanto a costo es de \$ 3912.8 /m<sup>3</sup> y para el proceso Solar-Fenton, los costos se redujeron a \$ 2,028.25/m<sup>3</sup>debido a la utilización de luz solar, por lo que representa un ahorro en cuanto a los costos de peróxido.
- Considerando el conjunto de resultados se pudo determinar que el mejor proceso de los dos evaluados fue el Fenton homogéneo con luz solar debido a que el efluente, producido bajo condiciones óptimas, presentó una calidad y costos significativamente mejores que sin luz solar.





#### **RECOMENDACIONES**

- Realizar un estudio a escala piloto utilizando un reactor tipo CPC, aplicando los valores óptimos de las variables estudiadas en este trabajo de tesis, para tener datos que permitan realizar un dimensionamiento más preciso de los procesos y un estudio económico para la determinación de la factibilidad para la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos de los lixiviados estabilizados de relleno sanitario.
- Evaluar el desempeño de catalizadores soportados de hierro en el proceso tipo Fenton en fase heterogénea en presencia de luz solar para el tratamiento de lixiviados estabilizados de relleno sanitario, con el fin de evitar la pérdida del catalizador y, por lo tanto, disminuir costos de tratamiento.





#### Bibliografía

A. Amokrane, C. Comel y J. Veron. «Landfill leachates pretreatment by coagulation-floculation.» *Water Research* 31, nº 11 (1997): 2775-2782.

Agustiono Kurniawan, Tonni, Lo Wai-hung, y Chan Gilbert YS. «Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate.» *Journal of Hazardous Materials*, 2006: 80-100.

Amat, A. M., F. López, y M. A. Miranda. «Solar photo-catalysis to remove paper mil wastewater pollutants.» *Solar Energy*, nº 79 (2005): 393-401.

Andreozzi, Roberto, Caprio Vicenzo, Insola Amedeo, y Marotta Raffaele. «Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery .» *Catalysis Today*, 1999: 51-59.

Angustiono T. et al. *Water Research*, nº 43 (2009): 4079.

Antonio Lopez, Michele Pagano, Angela Volpe y Appio Claudio Di Pinto. «Fenton's pretreatment of mature landfill leachate.» *Chemosphere*, nº 54 (2004): 1005-1010.

Arslan, I. A. Balcioglu y I. «Partial oxidation of reactive dyestuff and synthetic textile dye.bath by the O3 and O3/H2O2 processes.» *Water Science and Technology* 43, n<sup>o</sup> 2 (2001): 221-228.

Aziz Hamidi, Abdul, Mohd Nordin Adlan Salina Alias, A.H, Asaari Faridah, y Zahari and Mohd Shahrir. «Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes.» *Bioresource Technology* 98 (2007): 218-220.

Bae J. H., Kim S. K. y Chang H. S. «Treatment of landfill leachates: ammonia removal via nitrification and denitrication and further COD reduction via Fenton's treatment folloed by activated sludge.» *Water Science Technology* 12, n<sup>o</sup> 36 (1997): 341-348.

Baeyens, E. Neyens y J. «A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.» *Journal of Hazardous Materials* B39 (2003): 33-50.

Báez García, Ivón, y Yahaira M. Rossano Guzmán. *Tesis de licenciatura: Remoción de metales pesados y meteria organica de lixiviados mediante procesos electroquimicos y ultrasonido.* Mexico D. F.: Universidad Autonoma Metropolitana, 2009.





Balboa, Juan. «Tlalnepantla pretende generar energía eléctrica a partir de basura .» *La Jornada* , 2004: http://www.jornada.unam.mx/2004/08/034n1soc.php?origen=soc-jus.php&fly=2.

Barb W. G., Baxendale J. H. George P. y Hargrave K. R. «Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide.» *Nature*, nº 163 (1949): 692-694.

Barb W. G., Baxendale J. H., George P. y Hargrave K. R. «Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide 1. The ferrous ion reaction.» *Transactions of the Faraday Society*, n<sup>o</sup> 47 (1951a): 462-500.

Barb W. G., Baxendale J. H., George P. y Hargrave K. R. «Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. The ferrous ion reaction.» *Trans. Faraday Soc.*, n<sup>o</sup> 47 (1951b): 591-616.

Barb, W.G. Baxendale, J.H. George P, y K.R. y Hargrave. «Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide Part II. The ferrous ion reaction.» *Trans Faraday*, n<sup>o</sup> 47 (1951b): 591-616.

Baris Calli, Bulent Mertoglu y Bulent Inanc. «Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives.» *Chemosphere*, nº 59 (2005): 819-829.

Barry, L.K .,, J.S. Ron, y F.M. y Sheila. «Speciality conference on water quality: management of landfills .» *Wat Pollut Control* , 1990: 1315-1334.

Bauer, Ruppert G. y R. «Mineralization of cyclic organic water contaminants by the photo-Fenton reaction influence of structure and substituents.» *Chemosphere*, n<sup>o</sup> 27 (1993): 1339-1347.

Berrueta, J., y Castrillon L. «Anaerobic treatment of leachates in UASB reactors,.» *J.Chem Biotechnol.* 54 (1992): 223-232.

Bianka, Salas Enriquez Guadalupe. «Determinación de metales en sedimentos y lixiviados del ex-basurero a cielo abierto el zapote.» *Instituto Politecnico Nacional*, 2008: 32.

Bigda, J. R. «Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment.» *Chemical Engineering Progress* 61, nº 12 (1995): 62-66.





Binxia Zhao, Giuseppe Mele, Iolanda Pio, Jun Li, Leonardo Palmisano y Giuseppe Vasapollo. «Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO2 as a heterogeneous photo-Fenton ctalyst.» *Journal of Hazardous Materials*, nº 176 (2010): 569-574.

Blakey, N.C.,, R., Cossu, P.J. Maris, y F.E and Mosey. «Anaerobic Lagoons and UASB reactors Laboratory Experiments in: Landfill of Waste Leachate .» *Elsevier Science Publishers*, 1992: 245-263.

Blanco, J,, y otros. «Compound parabolic concentrator technology development to commercial solra detoxification applications.» *Solar Energy* 67 (2000): 317-330.

Blanco, J,, y S, Malato. «Solar Detoxification .» *Plataforma solar de Almería . United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*, 2003.

Blanco, J., y otros. «Optimización de la mineralización fotocatalítica de pesticidas en una planta solar mediante adición de especies inórganicas oxidantes: Aplicación al reciclado de envases de pesticidas .» *Informes técnicos Ciemat*, Febrero 2000.

Bonilla Blancas, Angélica, Héctor Peña Rosas, y Loera Adriana Héctor Ramírez. «Tesis de Licenciatura: Tratamiento de lixiaviados de desechos sólidos municipales .» *Universidad Autónoma Metropolitana*, Mayo 1997.

Borzaconni, L,, G., Ottonello, Pelaéz H., Castelló E., A. Gazzola, y M. and Viñas. «Denitrification in a carbon and nitrogen removal system for leachate treatment: performance of a upflow sludge (UASB) reactor.» *Science Technology* 8 (1999): 145-151.

Buenrostro, O, y G y Bocco. «Solid Waste Menagement in Municipalities in Mexico: Goal and Perspectives.» *Resources Conservation and recycling* 39 (2003): 251-263.

C, Frers. «Los problemas de la basura y una posible solución.» *Eco Portal .net.El Directorio Ecológico y Natural*, 2005: http://www.ecoportal.net/index.php/content/view/full/47280.

Calli, B. Mertoglu, y Inanc and B. «Landfill leachate management Istanbul: applications and alternatives .» *Chemosphere* , 2005: 819-829.

Chang, S.-H. Gau y F.-S. «Improved Fenton method to remove recalcitrant organics in landfill leachate.» *Water Science Technology* 34, nº 7-8 (1996): 455-462.





Cheung, K.C., L.M. and Chu, y M.H. Wong. «Ammonia stripping as pre-treatment for landfil.» *Water Air and Soil Pollution* 94 (1997): 209-221.

Chung-Ping, Huang, y Huang Yao-Hui. «Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by inmovilized iron oxides.» *Applied catalysis A:General* 346 (2008): 140-148.

Cortés, Debora Núñez. «Estudio de procesos de oxidación avanzada aplicados a la eliminación de contaminantes orgánicos.» 2008.

Cristina, Huerta. «El relleno sanitario en Tlalnepantla es catalogado empresa limpia .» *La cronica* , 2006: http://www.cronica.com.mx/nota.php?id\_nota=267379.

Cuello, J, y J Tola. *Enciclopedia de ecología y medio ambiente (preservación de la naturaleza).* Barcelona : THEMA , 2002.

D.B., Nedwell, y Reynolds P.J. «Treatment of landfill leachate by methanogenic and sulphate -reducing digestion.» *Water Research* 30 (1996): 21-28.

da Hora Machado, Antonio Eduardo, y otros. «Solar photo-Fenton treatment of chip borad production waste water.» *Solar Energy*, nº 77 (2004): 583-589.

Daniel Trujillo, Xavier Font y Antoni Sánchez. «Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes.» *Journal of Hazardous Materials* B138 (2006): 201-204.

Dantas, Renato Falcao. «Tesis Doctoral: Ozonation of emergent contaminants .» 2007: 1-101.

Daphne Hermosilla, Manuel Cortijo y C.P. Huang. «The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes.» *Chemical Engineering Journal*, nº 155 (2009): 637-646.

Daphne Hermosilla, Manuel Cortijo y Chin Pao Huang. «Optimizing the treatment of lanfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes.» *Science of the Total Environment*, n<sup>o</sup> 407 (2009): 3473-3481.

Deng, Yang, y James D. Englehardt. «Hydrogen peroxide-enhanced irion-mediated aeration for treatment of mature landfill leachate.» *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008): 293-299.





Diamadopoulus, Evan. «Characterization and treatment of recirculation-stabilized leachate.» *Water Research* 28, nº 12 (1994): 2439-2445.

Doménech X., Jardim W. F., Litter M. I. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.* Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), 2001, 3-26.

Doménech, X.,, , W. Jardim, y , M. Litter. «Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes.» *Solar Safe Water*, 2002.

Durán, A., J. M. Monteagudo, y E. Amores. «Solar photo-Fenton degradation of Active Blue-4 in CPC reactor.» *Applied Catalysis B: Enviromental*, nº 80 (2008): 42-50.

E. Chamarro, A. Marco y S. Esplugas. «Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability.» *Water Research* 35, nº 4 (2001): 1047-1051.

Elisangela, M.R.Rocha, J.P. Vilar Vitor, Fonseca Amélia, Saraiva Isabel, y A.R.Boaventura Rui. «Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs.» *Solar Energy* 85 (2011): 46-56.

Erden, Pala A. y G. «Chemical pretreatment of landfill leachate discharged into municipal biological treatment systems.» *Environmental Engineering Science* 21, n<sup>o</sup> 5 (2004): 549-557.

F. Javier Rivas, Fernando Beltrán, Fátima Carvalho, Benito Acedo y Olga Gimeno. «Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process.» *Journal of Hazardous Materials* B116 (2004): 95-102.

F.B., Chian E.S. and DeWalle. «Evaluation of leachate treatment volume I Characterization of leachate .» *Environmental Protection Agency Report EPA-600/2-77-186a USEPA*, 1977.

Fabián, Robles-Martínez. «Generación de biogás y lixiviados en los rellenos sanitarios .» *Instituto Politécnico Nacional , Dirección de publicaciones* , 2005: 107.

Fabiola, Méndez-Arriaga. «Tesis Doctoral : Advanced oxidation processes (Photocatalysis.photo-Fenton and sonolysis) for removal of pharmaceutical pollutants in water.» *No publicada*, 2006: 1-333.





Fallman, Hubert, Thomas Krutzler, Rupert Bauer, Sixto Malato, y Julian Blanco. «Applicability of the photo-Fenton methd for treating containig pesticides.» *Catalysys Today*, nº 54 (1999): 309-319.

Fraser, J.A.L., y N. and Tytler. «Operational experience using h2o2 in landfill leachate treatment.» *Journal effluent Wat. Treat.* 56 (1983): 149-156.

Gallard H., De Latt J. y Legube B. «Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe-II/H2O2, mechanism and simulation.» *New J. Chem* 22, n<sup>o</sup> 3 (1998): 263-268.

García Montaño, Julia, Leonidas Pérez Estrada, Isabel Oller, Manuel Ivan Maldonado, Francesc Torrades, y José Peral. «Pilot plant scale reactive dyes degradations by solar photo-Fenton and biological processes.» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, nº 195 (2008): 205-214.

García, Alicia Margarita Romero. *Tesis de Maestria: Tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios por metodos fisicoquimicos: Influencia del pretratamiento sobre el proceso de adsorción como etapa de pulimenton.* México, D.F.: Universidad Nacional Automa de México, Facultad de Ingenieria, 2000.

Geografía, Instituto Nacional de Estadística y. «INEGI Estadistica a propósito del día mundial del medio ambiente.» Aguascalientes , 2009.

Guitiérrez, Thalía Huanosta. *Tesis de Maestria: Aprovechamiento de escorias como adsorbentes y catalizadores para remover fenol.* México, D.F.: Universidad Nacional Autonoma de México, Instituto de Ingenieria, 2009.

Gulsen, H, y M Turan. «Tretament of sanitary landfill leachate using a combined anaerobic fluidezed bed reactor and Fenton's oxidation.» *Environ Eng. Sci.* 21 (2004): 627-636.

Gummy, Damien, Pilar Fernández Ibáñez, Sixto Malato, Cesar Pulgarin, Octav Enea, y John Kiwi. «Supported fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo-Fenton degradation of Oragne II under solar irradiation.» *Catalysis Today*, nº 101 (20005): 375-382.

H., Enrig. «Cantidad y contenidos de lixiviados de rellenos de desechos domésticos.» *CEPIS/OPS*, 1989.

H.D., Robinson. «Leachate from domestic waste: studies on aerobic treatment I Batch Aeration Studies.» *Technical Report TR Water Research Centre Stevanage* 135 (1980).





Hameed, N. K. Daud y B. H. «Fenton-like oxidation of reactive black solution using iron-Montmorillonite K10 catalyst.» *Journal of Hazardous Materials*, n<sup>o</sup> 176 (2010): 1118\*1121.

Henry, J.G., Prasad, y Young and H. «Removal of organics from leachates by anaerobic filter.» *Water Research* 21 (1987): 1395-1399.

Henrysson, U. Welander y T. «Physical and chemical treatment of a nitrified leachate from a municipal landfill.» *Environmental technology*, nº 19 (1998): 591-599.

Hernández, Vázquez Oscar. «Proceso de licitación, construcción y operación del relleno sanitario de Tlalnepantla de Baz, Estado de México.» 2000: 21.

Ho, Goen, y Qia and Liang. «Chromium Speciation in Municipal Solid Waste; effects of clay amendment and composition.» *Water Science Technology* 38 (1998): 17-23.

Huang, Chun-Ping Huang y Yao-Hui. «Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides.» *Applied Catalysis A: General*, nº 346 (2008): 140-148.

Huang, W. Z. Tang y C. P. «2-4-Dichlorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent.» *Environmental Technology* 17, nº 12 (1996): 1371-1378.

Huh, Kim Y. K. y R. I. «Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation.» *Environmental engieenering science* 14, n<sup>o</sup> 1 (1997): 73-79.

Hui Zhang, Heung Jin Choi y Chin-Pao Huang. «Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate.» *Journal of Hazardous Materials* B125 (2005): 166-174.

Huosheng Li, Shaoqi Zhou y Yanbo Sun, Jiang Lv. «Application of response surface methodology to the advanced tretament of biologically stabilized landfill leachate using Fenton's reagent.» *Waste Management*, 2010: doi:10.1016/j.wasman.2010.03.036.

Huo-sheng Li, Shao-qi Zhou, Yan-bo Sun, Ping Feng y Jing-da Li. «Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in a full-scale plant.» *Journal of Hazardous Materials*, nº 172 (2009): 408-415.

Hwang, Yun Whan Kang y Kyung-Yub. «Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process.» *Water Research* 34, nº 10 (2000): 2786-2790.





I, Ozturk M. Altinbas I, Arikan O, y Gomec-Yagin and C. «Advanced Physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates .» *Waste Manage.*, 2003: 441-446.

I., Litter Marta. «Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment.» *Environmental Chem.* Vol.2 (2005): 529-536.

Inbasekaran, Muthuvel, y Swaminathan Meenakshisundaram. «Highly solar active Fe(III) inmobilised alumina for the degradation of acid violet 7.» *Solar Energy* 92 (2008): 857-863.

INEGI. *Estadísticas a propósito del dia mundial del medio ambiente.* 2009. http://www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/espanol/prensa/contenidos/estadisticas/2009/a mbiente09.asp?s=inegi&c=2726&ep=15.

Inzunza Bustos, Juan carlos. «Radiación solar capítulo 2.» 2005.

J. Herney-Ramirez, Miguel A. Vicente y Luis M. Madeira. «Heterogeneous Photo-Fenton Oxidation with Pillared Clay-based Catalysts for Wastewater Treatment: A Review.» *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008: 1-52.

J. S. Kim, H. Y. Kim, C. H. Won y J. G. Kim. «Treatment of leachate produced in stabilized landfills by coagulation and Fenton oxidation process.» *J. Chinese Inst. Chem Eng.* 32, n<sup>o</sup> 5 (2001): 425-429.

J. Yoon, Y. Lee y S. Kim. «Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment.» *Waster Science and Technology* 44, n<sup>o</sup> 5 (2001): 15-21.

J., Lu. «Leachate production and management from municipal landfills .» *Sumary and assessment*, 1984: EPA-600-/9-81/002a.

J., Malpica de la Torre. «Evaluación del método Fenton para producir aguas y lodos con fines de rehúso .» *Facultad de Química UNAM* , 2002: http://74.125.155.132/scholar?q=cache:XVeLHZcR8GsJ:scholar.google.com/&hl=es&as \_sdt=2000&as\_vis=1.

Jae-Min Lee, Ji-Hun Kim, Yoon-Young Chang y Yoon-Seok Chang. «Steel dust catalysis for Fenton-like oxidation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins.» *Journal of Hazardous Materials*, nº 163 (2009): 222-230.





James, Leckie O. «Landfill Management with moisture control.» *Journal of the environmental Engineering Division* 105 (1979): 337-355.

Jian-Hui, Sun, Sun Sheng-Peng, Fan Mao-Hong, Guo Hui-Qin, Lee Yi-Fan, y Sun Rui-Xia. «Oxidative decomposition of p-nitroanilina in water by photo-Fenton advenced oxidation process.» *Journal of Hazardous Materials*, nº 153 (2008): 187-193.

Jiyun Feng, Xijun Hu, Po Lock Yue, Huai Yong Zhu y Gao Qing Lu. «A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II.» *Chemical Engineering Science*, n<sup>o</sup> 58 (2003): 679-685.

John T. Novak, Chair C. Douglas Goldsmith y Greg Evanylo. *Enhanced Biodegradation in Landfils.* Blacksburg, Virginia: Facultad del Instituto Politecnico de Virginia, 2001.

Joseph J. Pignatello, Esther Oliveros y Allison Mackay. «Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry.» *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, nº 36 (2006): 1-84.

Joseph, J. Pignatello, Liu Di, y Huston and Patrick. «Evidence for an additional oxidanr in the Photoassisted Fenton reaction .» *Environmetal Science Technology*, 1999: 1932-1939.

Joseph.J.Pignatello. «Dark and photo-assisted Fe3+-catalized degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide.» *Environmental Science Technology* 26 (1992): 944-951.

Kapetanios, Loizidou M. Vithoulkas N. y E. «Physical chemical treatment of landfill leachate from landfill.» *Journal Environmental Science Healt* A27 (1992): 1059-1073.

Klamerth, N., L. Rizzo, S. Malato, Manuel I. Maldonado, Ana Agüera, y A. R. Fernanadez Alba. «Degradation of fifteen emerging contaminants at micro-g/L initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents.» *Water Research*, n<sup>o</sup> 44 (2010): 545-554.

Koppenol Willem H., Butler J. y Van Leeuevewen J. W. «The Haber-Weiss cycle- 70 years later.» *Photochem. Photobiol.*, nº 28 (1978): 655-660.

Kositzi, M., I. Poulios, Sixto Malato, Julia Caceres, y A. Campos. «Solar photocatalytic treatment of synthetic municiapl wastewater.» *Water Research*, n<sup>o</sup> 38 (2004): 1147-1154.





Koukovinos, Christos. «Orthogonal 2k and 3k factorial designs constructed using sequences with zero autocorrelation.» *Statics & Probability Letters*, n<sup>o</sup> 28 (1996): 59-63.

Kurniawan, T.A., y W., Chan G. Lo. «Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant from landfll leachate.» *Journal Hazardous Materials* 129 (2005): 80-100.

Land, E.J. Ebert , M. «Pulse radiolysis studies of aqueous phenol.» *Trans Faraday Soc.* 63 (1967): 1181-1190.

Lau I. W. C., Wang P. y Fang H. H. P. «Organic removal of anaerobically treated leachate by Fenton coagulation.» *Journal Environment Engieneering* 14, n<sup>o</sup> 3 (2001): 666-669.

Li, H.S, S.Q Zhou, Y.B. Sun, P Feng, y J.D ang Li. «Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in full-scale plant.» *Journal Hazardous Materials* 172 (2009): 408-415.

Li, Wei, Tao Hua, Qixing Zhou, Shuguang Zhang, y Fengxiang Li. «Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption.» *Desalination* 264 (2010): 56-62.

Lipczynska-Kochanny, Ewa. «Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction.» *Chemosphere* 22 (1991): 529-536.

Lo, Tonni Agustiono Kurniawan y Wai-hung. «Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H2O2 oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment.» *Water Research*, n<sup>o</sup> 43 (2009): 4079-4091.

Lopes de Morais, Josmaria, y Patricio and Zamora Peralta. «Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates.» *Journal of Harzardous Materials* 123 (2005): 181-186.

López, Nelly Mariana Baena. *Tesis de Maestria: Degradación de Fenol mediante aireación y foto-Fenton: Estudio de las variables de operación a nivel planta piloto.* México, D.F.: Escuela Superior de Ingeniria Quimica e Industrias Extractivas, Instituto Politecnico Nacional, 2005.

M., Pérez, Torrades F., Doménech X., y y Peral J.

M.Á., Galicia-Sánchez. «Tesis de maestría: Evaluación del procedo foto-Fenton como proceso alternativo de tratamiento de los lixiviados del tiradero de basura "El atorón" de





Xalapa, Veracruz .» (Ciencias ambientales). Facultad de Ingeniería Química, Universidad Veracruzana. Xalapa , Veracruz. México.

M.B. Kasiri, H. Aleboyeh y A. Aleboyeh. «Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst.» *Applied Catalysis B: Environmental*, n<sup>o</sup> 84 (2008): 9-15.

M.M.Ballesteros, Martín, J.A. Sánchez Pérez, J.L. Casas López, I. Oller, y S. Malato Rodríguez. «Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation .» *Water Research*, 2009: 653-660.

Maldonado Rubio, Miguel Inganacio. *Tesis Doctoral: Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatálisis solar.* Almería: Universidad de Alería: Departamento de Ingeniería Química, 2000.

Marañon, E, L Castrillón, Fernández-Nava, A Fernández-Méndez, y A Fernández-Sánchez. «Coagulation-flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification-denitrification plant.» *Journal of Harzadous Materials* 156 (2008): 538-544.

Martínez, , E.C., y , G.D. y López. «Tratamiento químico de contaminantes orgánicos-El proceso Fenton .» *Revista de Ingeniería Química (España),375*, 2001: 149-153.

Maynard, H.E., S.K. Ouki, y S.C. Williams. «Tertiary lagoons: a review of removal mechanisms and performance.» *Water Research* 33 (1999): 1-13.

McBean, E.A., F.A. Roberts, y G y Farquhar. «Solid Wate landfill engineering design. Chapter 11:Treatment of leachates .» *Practice HALL*, 1995: 293-354.

Meeker, E. R. Stabilization of Hydrogen Peroxide, US Patent Patente 3,208,606. 1965.

Méndez, , N.R, , C.E. Sandoval, , R.R. Sauri, y , B.E. Castillo. «Influencia del material de cubierta en la composición de los lixiviados de un relleno sanitario.» *Ingeniería*, 2002: 2,6,7-12.

Méndez, R.I.., E.M., Hernández, C., Quintal, Rene E., y M.R. y Sauri. «Tratamientos de lixiviados con carbón activado .» *Ingeniería Química*, 2002: 19-27.

Mendoza Marín, Claudia, Paula Osorio, y Norberto Benítez. «Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combinin solar photo-Fenton and biological treatments.» *Journa of Hazardous Materials*, nº 177 (2010): 851-855.





Monteagudo, J. M., A. Durán, I. San Martín, y A. Aguirre. «effect of continuos additions of H2O2 and air injection on ferroxilate-assited solar photo-Fenton degradation of Orange II.» *Applied Catalisys B: Environmental*, nº 89 (2009): 510-518.

Monteagudo, J., A. Durán, y C. Almodóvar. «Homogeneus ferroxilate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueos solution.» *Applied Catalysis B: Environmental*, nº 83 (2008): 46-55.

Montgomery, D. C. Diseño y Analisis de Experimentos (2a ed.). Limusa Wiley, 2002.

Nájera, H, J., Castañón, J. Figueroa, y M. y Rojas Valencia. «Caracterización y tratamiemto fisicoquímico de lixiviados maduros producidos en el sitio de disposición final de Tluxtla Gutiérrez, Chiapas, México.» *Il Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos*, 2009: 1-9.

NOM-001-SEMARNAT-1996. «Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.» *Diario Oficial de la Federación.* 

NOM-052-SEMARNAT-2005. «Que establece las caracteristicas, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.» *Diario Oficial de la Federación.* 

NOM-053-SEMARNAT-1993. «Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.» *Diario Oficial de la Federación.* 

NOM-083-SEMARNAT-2003. «Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial.» *Diario Oficial de la Federación.* 

Oller Alberola, Isabel. *Teis Doctoral: Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatálisis solar y oxidación biológica.* Almería: Universidad de Almería. Departamento de Ingeniería Química., 2008.

Oscar Primo, María J. Rivero e Inmaculada Ortiz. «Photo-Fenton Process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates.» *Journal of Hazardous Materials*, nº 153 (2008): 834-842.





Parag, R. Gogate, y B Pandit Aniruddha. «A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.» *Advances in environmental research*, 2004: 501-551.

Pérez Estrada, Leónidas Armando. *Tesis Doctoral: Degradación fotoquímico de contaminantes emergentes mediante procesos solares. Evaluación Analítica.* Almería: Universidad de Almería: Departamento de Hidrogeología y Química analítica., 2008.

Pérez M., Torrades F., Doménech X. y Peral J. «Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and Photo-Fenton conditions.» *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002): 63-74.

Peters, Thomas A. «Purification of landfill leachate with reverse ormosis and nanofiltration .» 1998: 289-293.

Plataforma Solar de Almería. «Solar Photochemistry Technology, PSA-CIEMAT.» *Plataforma Solar de Almería (PSA), perteneciente al Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).* http://www.psa.es/webesp/areas/quimica/docs/solar\_photochemistry\_technology.pdf (último acceso: Julio de 2010).

Pokhrel, D., y T. Viraraghavan. «Leachate generation and treatment a review.» *Fresenius Environmental Bull* 13 (2004): 223-232.

Prat, Bartés, A.,, Llabrés, X., Tort-Martorell, Cintas, P., Grima, y Fernández L. & Pozueta. «Control y mejora de la calidad.» *Unión Europea : UPC*, 1998.

Qureshi, T.I, y Y-J Kim. «UV-catalytic treatment of municipal solid-waste landfill leachate with peroxide and ozone oxidation,.» *J. Chem. Eng.* 10 (2002): 444-449.

Ramírez-Zamora, R.M.,, , A., Durán, Velásquez M.T., Orta de, y Monje-Ramírez. «Treatment of landfill leachate by comparing advanced oxidation and coagulationflocculation processes coupled with activated adcorption.» *Water Science Technology* 41 (2000): 231-235.

Ramperti, Alberto E. Introducción al Diseño de Experimentos. Rubber Service SRL, 2000.

Regina C. C. Costa, M.F.F. leis, L.C.A. Oliveira, J.D. Fabris y J.D. Ardisson, R.R.V.A. Rios, C.N. Silva, R. M. Lago. «Novel active heterogeneous Fenton system based on





Fe3-xMxO4 (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M2+ species on the reactivity towards H2O2 reactions.» *Journal of Hazardous Materials* B129 (2006): 171-178.

«Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and Photo-Fenton conditions.» *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002): 63-74.

Renou, S.,, J.G., Givaudan, S., Poulin, F., Dirassouyan, y P. Moulin. «Landfill tratment review and oppotunity.» *Journal of Hazardous Materials* 150 (2007): 468-493.

Rivas, F.J., F.J. Beltran, O Gimeno, y F. Carvalho. «Fenton like oxidation of landfill leachates .» *J.Environ Science Health Pat A A38*, 2003: 371.

Rodríguez, J., L. Castrillón, E. Marañón, y H. Sastre. «Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption .» 2004: 3297-3303.

Roger Iván Méndez Novelo, Refugio Bernardo García Reyes, Elba René Castillo Borges y María Rosa Sauri Riancho. «Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton.» *Ingenieria e Investigación* 30, nº 1 (2010): 80-85.

S. M. Kim, S. U. Geissen, y A. Vogelpohl. «Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction.» *Water Science Technology*, nº 35 (1997): 239-248.

S. Renou, J. G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan y P. Moulin. «Landfill leachate treatment: Review and opportunity.» *Journal of Hazardous Materials*, n<sup>o</sup> 150 (2008): 468-493.

Sánchez, Cristina Yagüe. «Tesis Doctoral: Eliminación de color en aguas de industrias de acabado de piel mediante tecnologías de oxidación .» 2001: 1-196.

Sandoval, Ivonne Cerda. *Tesis de Maestria: Aplicación de foto-Fenton a lixiviados de rellenos sanitarios.* México, D.F.: Universidad Nacional Autonoma de México, Facultad de Ingenieria, 2007.

Sanphoti, N.S., S.P Towprayoon, Chaiprasert, y and A Nopharatana. «The effects of leachate recirculation wit supplemental water addition on methane production and waste descomposition in a simulated tropical landfill.» *Journal of Environmental Management* Vol.81 (2006): 27-35.

Sarasa, Judith, Ormad Peña, Tomás Llabrés, Rosa Mosteo, y José Luis Ovelleiro. «Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate.» *Journal of Hazardous Materials*, nº B136b (2006): 847-881.





Sarria, Victor, Siméon Kenfack, Olivier Guillod, y César Pulgarin. «An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants .» *Science direct*, 2003: 89-99.

Sawyer, Donald T. «Metal [Fe(II), Cu(I), Co(II), MN(III)]/hydroperoxide-induced activation of dioxygen (O2) for the ketonization of hydrocarbons: oxygenated Fenton Chemistry .» *Coordination Chemistry Reviews*, n<sup>o</sup> 165 (1997): 297-313.

Schulte, P, A Bayer, T Kuhn, M Luy, y Volkmer. «H2O2 /O3, H2O2/UV and H202/Fe2+ processes for the oxidation of hazardous wastes, Ozone .» *Sc.i Eng.*, 1995: 119-134.

Selvan, K., M. Muruganandham, y M. Swaminathan. «Enhanced heterogeneous ferroxilate photo-Fenton degradation of Reactive orange 4 by solar light.» *Solar Energpy Materials & Solar Cells*, nº 89 (2005): 61-74.

Senior y, Subari, y Shibani B. «Instalation of landfill sites. Chaper 4: Landfill leachate.» *CRC Press USA*, 1990: 81-111.

Shengxiao Zhang, Xiaoli Zhao, Hongyun Niu, Yali Shi, Yaqi Cai, Guibin Jiang. «Superparamagnetic Fe3O4 nanoparticles as catalysis for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds.» *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009): 560-566.

Shoda, Hyunhee Lee y Makoto. «Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method.» *Journal of Hazardous Materials*, nº 153 (2008): 1314-1319.

Shulte P., Bayer A., Kuhn F., Luy T. y Volkmer M. «H2O2/O3, H2O2/UV and H2O2/Fe2 + processes for the oxidation of hazardous wastes.» *Ozone Science Eng.*, n<sup>o</sup> 17 (1995): 119-134.

Shyh-Fang Kang, Chih-Hsiang Liao y Shei-Tue Po. «Decolorization of textile wasterwater by photo-Fenton oxidation technology.» *Chemosphere*, n<sup>o</sup> 41 (2000): 1287-1294.

Sirtori, C., A. Zapata, A. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, y S. Malato. «Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment.» *Water Research* 43 (2009): 661-668.

Steensen, M. «Chemical oxidation for the treatment of leachate-process comparison and results from full-scale plants .» *Water Sci Technology* , 1997: 249-256.





Tabet, K., Moulin pH, y Vilomet J.D. «Purification of landfill leachate with membrane processes:preliminary studies for an industrial plant.» *Separation Science and Technology*, 2002: 1041-1063.

Tamer, Essam,, Amin Magdy Aly, y Ossama El tayeb. «Sequential photochemicalbiological degradation of chlorophenols.» *Chemosphere*, 2007: 2201-2209.

TanakA, J, y and Matsumura. «Kinetis studies of removal of ammonia from seawater by ozonation.» *J. Chem Technol. Biotechnol* 77 (2002): 649-656.

Tatsi, A.A., Zouboulis A.I., K.A Matis, y Samaras P. «Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates.» *Chemosphere* 53 (2003): 737-744.

Tokomura, M., H. Katoh, H. T. Znad, y Y. Kawase. «Solubilization of excess sludge in activated sludge process using the solar photo-Fenton reaction.» *Journal of HAzadous Materials*, nº 162 (2009): 1390-1396.

Tokomura, Mashiro, Hussein Tawfeek Znad, y Yoshinori Kawase. «Decoloriation of dark brown colored coffe effluent by solar photo-Fenton reaction: effecto of solar dose on decolorization kinetics.» *Water Research*, nº 42 (2008): 4665-4673.

Torrades, Frances, Monserrat Pérez, Hector D. Mansilla, y José Peral. «Expeerimental desgin of Fenton and Photo-Fenton reactions for treatment of cellulose cleaching effluents.» *Chemosphere*, n<sup>o</sup> 53 (2003): 1211-1220.

Trebouet, D.,, J.P., Schulumpf, P. Jaouen, y F. and Quemeneur. «Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical-nanofiltration processes.» (Water Research) 35 (2000): 2935-2942.

Trovó, Alam G., Raquel F.P. Nogueira, Ana Agüera, Amadeo R. Fernández Alba, Carla Sirtori, y Sixto Malato. «Degradation of sulfamethoxazole in water by olar photo\_Fenton. Chemical and Toxicological evaluation.» *Water Research*, nº 43 (2009): 3922-3931.

Turan, Gulsen H. y M. «Treatment of sanitary landfill leachate using a combined anaerobic fluidized bed reactor and Fenton's oxidation.» *Environmental Engineering Science* 21, n<sup>o</sup> 5 (2004): 627-636.

Uygur, Ahmet, y Fikret and Kargi. «Bological nutriment removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing bath reactor.» *Journal of Environmental Management* 71 (2004): 9-14.





Vitor, J.P. Vilar, M.S Capelo Sérgio, F.C.V.Silva Tania, y Rui A.R.Boaventura. «Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs.» *Catalysis Today*, 2010.

Vogelpohl, S. Kim y A. «Degrdation of organic pollutants by the photo-Fenton process.» *Chem. Eng. Technol.*, nº 21 (1998): 87-91.

Wable, O, P.Courant Jousset, y Duguet J.P. «Oxidation of landfill leachates by ozone and hydrogen peroxide : a Fench example, in: Poceedings of the International Symposium on Ozone-Oxidation Methods for Water and Wastewater treatment Berlin Germany .» 1993.

Waite, S. Wadley y T. D. «Photo-Fenton oxidation of pesticides.» *Water Science an Technology* 6, nº 2 (2002): 413-427.

Walling, Cheves. «Fenton's Reagent Revisited.» *Accounts of Chemical Research* 8 (1975): 125-131.

Wang, W.C., H.H.P Lau, y D Fang and Zhou. «Laqndfill leachate treatment with combined UASB and Fenton coagulation .» *Journal Environ . Sci. .* 

Wang, X.J., X.Y. Chen, y Wang Gu and K.Y. «Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation Fenton oxidation and biological aerated filter process.» *Waste Manage*, 2009: 1354-1358.

William H, Glaze, Kang Joon-Wun, y Chapin Douglas H. «The chemistry of water tratment processes involving ozone hydrogen peroxide and ultraviolet radiation Ozone.» *Science & Engineering* Vol.9 (1987): 335-342.

Wiszniowski, J., Robert D.,, Surmacz-Gorska J, K., Misksch, y J.V. Weber. «Landfill lechate treatment methods: A revew. .» *Environmental Chemical* , 2006: 51-61.

Wolfgang, Gernjak. *Tesis Doctoral: Solar photo-Fenton treatment of EU priority substances. Process parameters and control estrategies.* Viena: PSA & Universität für Bodenkultur Wien, 2006.

X Z, Li, y Zhao and Q.L. «Inhibition of microbial activity of activated sludge by ammonia in leachate .» *Environ Int*, 1999: 961-968.





Xiaofei Xue, Khalil Hanna y Nansheng Deng. «Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide.» *Journal of Hazardous Materials*, nº 166 (2009): 407-414.

Y. Segura, R. Molina, F. Martínez y J. A. Melero. «Integrated heterogeneous sonophoto Fenton processes for the degradation of phenolic aqueous solutions.» *Ultrasonics Sonochemistry*, nº 16 (2009): 417-242.

Yolanda Flores, Roberto Flores y Alberto Alvarez Gallegos. «Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/H2O2.» 2007: doi:10.1016/j.molcata.2007.10.019.

Yoon, J., S Chon, Y Cho, y S and Kim. «The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill lechate organics.» *Water Science Technology* 38 (1998): 209-214.

Zapata, A., Isabel Oller, E. Bizani, J. A. Sanchez Perez, M.I. Maldonado, y Sixto Malato. «Evaluation of operational parameter involved in solar photo-Fenton degradation of a comercial pesticide mixture.» *Catalysis Today*, nº 144 (2009): 94-99.

Zapata, A., Isabel Oller, S. Hilgert, Ivan Maldonado, J. A. Sanchez Perez, y Sixto Malato. «Evalaution of operating parameters involved ins oalr phpto-Fenton treatment of watewater: Interdependece of inicial pollutant concentration, temperature and iron concentration.» *Applied Catalysis B: Environmental*, nº 97 (2010): 292-297.

Zapata, A., T. Velegraki, J. A. Sánchez Pérez, D. Mantzavinos, y S. Malato. «Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effct of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability.» *Applied Catalysis B: Environmental*, nº 88 (2009): 448-454.

Zgajnar Gotvajn, A., J Derco, T. Tisler, M Cotman, y J and Zargorc-Koncan. «Removal of organics from different types of landfill leachate by ozonation.» *Water Science & Technology* 60 (2009): 579-603.

Zhou, Yanping Zhang y John L. «Removal of estrone and 17B-estradiol from water by adsorption.» *Water Research*, n<sup>o</sup> 39 (2005): 3991-4003.





#### ANEXO A

#### Radiación Solar

Se conoce por radiación solar al conjunto de radiaciones electromagnética que son emitidas por el Sol y que van desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. La unidad práctica que describe la radiación solar que llega es la irradiancia o unidad de potencia por metro cuadrado (W/m<sup>2</sup>).

Radiación solar media recibida en superficie, expresada en W/m<sup>2</sup> oscila entre un máximo, hasta un mínimo de 75 W/m<sup>2</sup> en las islas brumosas del Ártico. La media global es de 170 W/m<sup>2</sup> Figura A. 1



Figura A. 1 Intensidad de la Radiación Solar en la superficie

Las radiaciones electromagnéticas, son ondas producidas por la oscilación o la aceleración de una carga eléctrica. Las ondas electromagnéticas viajan en el vacío a la rapidez de la luz C, transportando energía y cantidad de movimiento desde alguna fuente a un receptor. Existen muchas formas de ondas electromagnéticas que se distinguen por sus frecuencias y longitudes de onda, las cuales varían en un amplio rango. El espectro electromagnético no tiene definidos límites superior ni inferior. La luz, llamada también luz visible o luz blanca, es uno de los componentes del espectro electromagnético y se define como aquella parte del espectro de radiación (Figura A. 2) que puede percibir el ojo humano (Inzunza ,2005).







Figura A. 2 El espectro electromagnético y la luz visible

La radiación solar que llega a la Tierra, se conoce también con el nombre de radiación de onda corta, por los valores de longitud de onda en los que se concentra el máximo de emisión de energía solar entrante. Considerando, como se ilustra en la Figura A. 3, que al tope de la atmósfera llega un 100% de radiación solar, sólo un 25% llega directamente a la superficie de la Tierra (radiación directa) y un 26% es dispersado por (Inzunza Bustos 2005)la atmósfera como radiación difusa hacia la superficie, esto hace que un 51% de radiación llegue a la superficie terrestre. Un 19% es absorbido por las nubes y gases atmosféricos. El otro 30% se pierde hacia el espacio, de esto la atmósfera dispersa un 6% las nubes reflejan un 20% y el suelo refleja el otro 4%. Entonces la radiación solar que llega a la atmósfera puede ser dispersada, reflejada o absorbida por sus componentes. Esto depende de la longitud de onda de la energía transmitida y del tamaño y naturaleza de la sustancia que modifica la radiación (Inzunza ,2005).







Figura A. 3 Esquema de distribución de la radiación solar tierra-atmósfera





#### ANEXO B

#### Diseño Factorial general 2<sup>k</sup>

El diseño factorial 2<sup>k</sup> es considerado como un diseño exploratorio, este nos puede indicar hacia qué dirección la respuesta se encuentra favorecida pues solo se consideran 2 niveles (+/-) que corresponden al nivel inferior y superior, nos permite conocer las interacciones entre variables y descartar aquella variables que no sean significativas en el proceso o que su aportación sea mínima.

En este tipo de diseño se pueden hacer regresiones lineales, ocasionalmente se pueden ampliar los diseños agregando un punto central el cual informara sobre si respuesta presenta o no curvatura en el plano de estudio.

La forma de calcular la cantidad de pruebas es por medio de la ecuación tal:

#### N: Numero de observaciones experimentales

- N: Número de replicas del experimento total
- *k*: Número de factores con 2 niveles cada uno.

#### Diseño Factorial general 3k

Este diseño consta de k factores con tres niveles cada uno, los factores y las interacciones se representan mediante letras mayúsculas. Los tres niveles de los factores pueden referirse como nivel inferior, intermedio y superior. Estos niveles se representan mediante los dígitos -1 (nivel inferior), 0 (nivel intermedio) y 1 (nivel superior) (Ramperti 2000).

Siendo:

- k: Número de factores en el diseño
- N: Número de observaciones experimentales
- n<sub>c</sub>: Número de repeticiones en el centro





#### Diseño central compuesto

El diseño central compuesto es una variante del diseño  $2^k$  el cual está compuesto por una sección fraccionada del  $2^k$  y un 2k axial (puntos estrella o puntos alfa) y un punto central, por ello el número total de experimentos se estima a partir de la siguiente ecuación:

Siendo:

- *k* : Número de factores en el diseño
- N: Número de observaciones experimentales
- n<sub>c</sub> : Número de repeticiones en el punto central

Este tipo de diseño es el más utilizado para ajustar superficies de respuesta de segundo orden (Montgomery 2002), debe notarse que consideran cinco niveles para cada variable k (- $\alpha$ , -1, 0, 1,  $\alpha$ ).

El valor de  $\alpha$  se calcula en función del número de variables *k*.





#### ANEXO C

La normatividad aplicable a los lixiviados y su tratamiento

<u>NOM-052-SEMARTAN-2005</u> Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

<u>NOM-053-SEMARNAT-1993</u> Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

<u>PROY-NOM-083-SEMARNAT-2003</u> Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos municipales.

<u>NOM-083-SEMARNAT-2003</u> Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial.

<u>NOM-055-SEMARNAT-1993</u> (antes NOM-055-ECOL-1993) Establece los requisitos que deben reunir los sitios destinados al confinamiento controlado de residuos peligrosos, excepto de los radiactivos.

<u>PROY-NOM-055-SEMARNAT-2003</u> Que establece los requisitos que deben reunir los sitios que se destinarán para un confinamiento controlado de residuos peligrosos (excepto los líquidos y los radiactivos) previamente estabilizados.

<u>NOM-055-SEMARNAT-2003</u> Que establece los requisitos que deben reunir los sitios que se destinarán para un confinamiento controlado de residuos peligrosos previamente estabilizados.

<u>NOM-056-SEMARNAT-1993</u> (antes NOM-056-ECOL-1993) Establece los requisitos para el diseño y construcción de las obras complementarias de un confinamiento controlado de residuos peligrosos.

<u>NOM-057-SEMARNAT-1993</u> (antes NOM-057-ECOL-1993) Establece los requisitos que deben observarse en el diseño, construcción y operación de celdas de un confinamiento controlado para residuos peligrosos.





NOM-083-SEMARNAT-1996 (antes NOM-083-ECOL-1996) Establece las condiciones que deben reunir los sitios destinados a la disposición final de los residuos sólidos municipales.

<u>NMX-AA-115-SCFI-2001</u> Análisis de agua- criterios generales para el control de calidad de los resultados analíticos.





#### ANEXO D

# Determinación de la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno

#### Método iodométrico (concentración>10<sup>-3</sup> m) (34 mg/L)

Las soluciones madres de peróxido de hidrógeno pueden cuantificarse por este método. En medio ácido, la reacción de oxidación del yoduro a yodo es catalizada por la presencia de molibdato de amonio.

Las medias reacciones son:

La reacción completa es:

La reacción de yodo con los iones tiosulfato es:

Para conocer la concentración de una solución madre de peróxido con una concentración teórica de aproximadamente 300g/L hay que hacer una dilución 1:500 y determinar mediante este método.

Para la determinación se introducen sucesivamente en un matraz Erlenmeyer:

- 0.162 g de Kl
- 2 mL de una solución de 1N,
- 50 mL de la solución a cuantificar,
- 0.1 g de molibdato de amonio.

El yodo se forma a partir de una solución de tiosulfato de sodio 0.1N, en presencia de tiodeno o de una solución de almidón como indicador. Para la determinación, hay que titular con la solución de tiosulfato hasta que el color castaño de la mezcla contenida en el matraz cambie a color amarillo pálido. En ese momento hay que adicionar con la espátula una pequeña cantidad de tiodeno o 1 mL del indicador de almidón; la mezcla





tomará una coloración azul intenso y se continúa titulando hasta que el color azul desaparezca.

La concentración de peróxido se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

Donde:

- = Volumen de solución titulante (L)
- = Normalidad de la solución titulante (0.1 mol/L)

 $34 = Peso molecular del H_2O_2$ 

VE = Volumen total de muestra (L)

#### Preparación de solución de almidón como indicador (Estandar Methods):

Para 5g de almidón, adicionar una pequeña cantidad de agua fría y triturar en el mortero hasta obtener una pasta suave. Poner en un matraz de 1L con agua destilada hirviendo, agitar y dejar que sedimente durante toda la noche. Se utiliza el sobrenadante. Conservar con 1.25g de ácido salicílico, 4g de cloruro de zinc o con una combinación de 4g de propionato de sodio y 2g de azida de sodio por litro de solución de almidón.

### Determinación de las concentraciones inicial y residual de soluciones de peróxido de hidrógeno.

Una vez confirmada la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno, el siguiente procedimiento se utiliza para determinar la concentración de soluciones de peróxido que se adicionan al inicio del experimento, así como la concentración residual al final del mismo.

## Método colorimétrico (6.10<sup>-5</sup> m < concentración < 10<sup>-3</sup> m = 2.04 < concentración< 34 mg/L)

El principio de este método es la medida espectrofotométrica de un complejo formado por la reacción selectiva de los iones Ti (V) con el peróxido de hidrógeno en medio ácido (Eisenberg, 1943).





La medición se realiza en un matraz aforado de 10 mL con un contenido de 0.5 mL de una solución de Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> la cual se completa hasta la línea de aforo con la solución a medir. Después de la homogeneización de la mezcla se forma un complejo color amarillo que es estable por seis horas a la oscuridad. Para hacer la determinación se prepara un blanco con agua destilada. La medición de la densidad óptica a 410 nm se realiza en un espectrofotómetro con cubetas de 1cm de trayectoria óptica. Las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son calculadas como sigue:

 $[H_2O_2] (mg/L) = (\Delta D.O_{410nm}VT 34) / \epsilon VE$ 

Donde:

 $\Delta DO_{410nm}$  = (densidad óptica de la muestra - densidad del banco) a 410 nm

VT = volumen total de mezcla (10 mL)

 $\epsilon$  = coeficiente de extinción molar (790.32 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

VE = volumen de muestra dosificado

Otra forma de determinar la concentración de peróxido y el coeficiente de extinción molar es mediante una curva de calibración de la siguiente manera:

- Preparar muestras de H<sub>2</sub>0<sub>2</sub> de concentraciones conocidas: 0.5, 1, 2, 2.5, 5, 10, 20, 30 y 40 mg/L.
- En un matraz aforado de 10 mL, agregar 0.5 mL de sulfato de titanio en y llenar hasta la marca del aforo con la solución de peróxido de hidrógeno.
- Preparar un matraz con 0.5 mL de sulfato de titanio y llenar con agua destilada a fin de usarlo como blanco.
- Medir la absorbancia a la longitud de onda máxima (λ=410 nm) para las distintas concentraciones.
- Construir una curva de calibración Absorbancia vs Concentración. Como se muestra a continuación en la Figura 4.10.







Figura 4.10 Curva de calibración de absorbancia vs concentración de peróxido

Las soluciones anteriores deben prepararse a partir de una solución de  $H_2O_2$  de la cual se conoce perfectamente la concentración o con una solución de  $H_2O_2$  normalizada con permanganato de potasio (patrón secundario), la cual debe normalizarse con oxalato de sodio (patrón primario). (ASTM, Designation: E 200-86, Preparation, standardization and storage of standard solutions for chemical analysis).

Se recomienda que las soluciones de peróxido de hidrógeno a adicionar en el experimento se preparen el mismo día para evitar su degradación.

# Preparación del sulfato de titanio (TiSO<sub>4</sub>) para la determinación del peróxido de hidrógeno

- $\$  Pesar 1 g de TiO<sub>2</sub> y disolver en 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.
- Dejar en digestión a 180°C durante 72 h para la disolución total.
- Ya disuelto el TiO<sub>2</sub>, dejar enfriar.




- Aforar la solución obtenida a 500 mL con agua destilada. (Agregar lentamente el agua –reacción exotérmica -)
- Filtrar con fibra de vidrio de ser necesario. Lavar previamente la fibra de vidrio con agua destilada





# ANEXO E

# 4.3 Procedimientos de las técnicas analíticas

#### 4.3.1 Determinación de Turbiedad

Esta técnica se realizó con un turbidimetro Merck R modelo turbiquant 1000 IR. Para realizar esta prueba, primero se enciende el turbidimetro y se calibra con las soluciones estándar incluidas en el turbidimetro.Se toma una muestra aproximadamente de 10 mL y se vierte en la celda del equipo, evitando tocar la celda con las manos y limpiando cualquier escurrimiento. Se coloca la celda en el equipo, se realiza la medición y se toma la lectura en unidades de turbiedad nefelométricas (NTU). Se puede observar el procedimiento completo en la Figura E. 1







Figura E. 1 Determinación de la Turbiedad





#### 4.3.2 **Determinación de Color**

Se realizó esta prueba mediante un espectrodotómetro HACH<sup>R</sup> modelo DR/5000, el cual es encendido y seleccionado el programa 120 precargado para la determinación de color en escala Pt-Co. La longitud de onda para la prueba es de 285 nm. Posteriormente se lleva a cabo el ajuste de cero para ello se introduce agua destilada como blanco, llenando hasta la marca de la celda y se presiona "Cero", después de esto se puede corroborar el cero insertando de nueva cuenta la celda con agua destilada y se presiona medir, en cada medición es importante cerrar la tapa del equipo. En el proceso de medición la muestra excedía el límite del equipo, 500 PtCo, por lo que se decidió hacer una dilución de 1:50, los valores reportados son de color equivalente respecto a esta dilución. En la siguiente Figura E. 2 se presenta una esquematización del proceso.













### 4.3.3 Determinación de Conductividad y pH

La medición de estos dos parámetros se llevo a cabo con el potenciómetro multiparametrico que mide conductividad y pH, el equipo Thermo Electronics Orion<sup>R</sup> 4 Star, que cuenta con dos electrodos uno para la medición de pH y otra para la medición de conductividad en mS/cm. Este equipo ya esta calibrado y no requiere de calibración previa. Antes de encender el aparato se conecta el electrodo necesario ya sea pH/conductividad. El electrodo se debe enjuagar con agua destilada antes y después de cada medición. Se sumerge el electrodo a la muestra aproximadamente durante un minuto y se presiona "Mesure/Print" y se espera a que el equipo muestre una lectura estabilizada, se registra la lectura y se retira el electrodo.







Figura E. 3 Determinación de Conductividad y pH





### 4.3.4 Determinación de Sólidos suspendidos totales (SST)

La medición de SST está basada en el procedimiento que marca la NMX-AA-034-SCFI-2001.

Las principales operaciones a realizar son el tratamiento de los filtros a peso constante, la filtración al vacío y secado de los filtros. La Figura E. 4 siguiente muestra el procedimiento en general.







Figura E. 4 Determinación de SST.





El primer paso consiste en colocar los filtros en una charola de aluminio, como lo dicta la norma, calentar a 500-550 °C los filtros-charola por 15-20 min, posteriormente a 100-105°C por el mismo periodo. Después de esto se deja enfriar en un desecador, cuidar que los filtros siempre se transporten en desecador, y pesar en la balanza analítica.

La balanza analítica con que se hicieron las mediciones tiene una sensibilidad de 0.0001 g ó 0.1 mg y su calibración es periódica en el laboratorio de Bioprocesos de Ingeniería Ambiental del Intituto de ingeniería de la UNAM, este equipo cumple con lo establecido en la NMX-115-SCFI-2001.

Todos los filtros se pesan con la charola, es importante evitar que las charolas no toquen alguna superficie que pudiera contaminarlas con algún material generando un error en la medición. En la Figura E. 5 se presenta este procedimiento.







Figura E. 5 Preparación de los filtros a peso constante





Para la técnica de filtración al vacío se utiliza un filtro Whatman de 1.6 mm de diámetro de poro, los sólidos retenidos se medirán y reportarán por unidad de volumen, el volumen seleccionado para la filtración es de 50 mL.

Una vez montado el equipo de vacio el procedimiento es el siguiente:

Colocar el filtro, con pinzas no tomar con las manos el papel filtro una vez colocándose en la base y fijarlo con agua destilada, colocar el vaso del embudo de filtración y pinzas, para evitar derrames. Posteriormente agregar la mezcla al vaso del embudo y abrir lentamente la válvula de vacío para evitar que un cambio brusco de presión en el filtro lo rompa, agregar los 50 mL de la muestra y enjuagar el envase que contenía a la muestra con agua destilada y vaciar al vaso de filtración, hacer esto por duplicado, cuando haya drenado toda la muestra enjuagar las paredes internas del vaso de filtración procurando que todos los sólidos se depositen en el filtro, en la Figura E. 6 se esquematiza el procedimiento de filtración:







Figura E. 6 Procedimiento para la técnica filtración al vacío





# 4.3.5 **Determinación DQO**

La DQO se determino como DQO total y DQO soluble, el procedimiento para su medición fue tomado del Standard Methods y contempla lo que dictamina la norma NMX-AA-030-SCFI-2001-Análisis de Agua-Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y tratadas-Método de prueba. El proceso fue el de reflujo cerrado/método espectro-fotométrico. Este procedimiento considera la preparación de dos soluciones digestoras llamadas A y B, en el proceso de la norma se agrega una u otra dependiendo de la demanda esperada para este proceso, el procedimiento del Standard Methods permite la adición de ambas. La norma fija la longitud de onda en laque se medirá la absorbancia en 600 nm, el método del equipo HACH-5000 fija la absorbancia en 620 nm, se considera que está variación no afecta de forma sensible la medición pues el equipo presenta directamente la medición en  $mgO_2/L$ .

El proceso requiere de una solución patrón de Biftalato de potasio, esta solución imprime cerca de 500 mgO<sub>2</sub>/L, esta solución patrón se utiliza para una curva patrón con la cual se puede convertir los valores de absorbancia en unidades de DQO.

Dadas las características del influente reportadas por (Báez García y Rossano Guzman 2009) se acordó probar varios niveles de dilución para estar dentro del intervalo de la curva patrón, los cuales fueron 1:10,1:20 y 1:50.En la Figura E. 7, Figura E. 8 y Figura E. 9 se esquematiza el procedimiento utilizado.







Figura E. 7 Preparación de la solución A y B







Figura E. 8 Determinación de la DQO







Figura E. 9 Curva de calibración para la DQO



# 4.3.6 Determinación de COD



Figura E. 10 Determinación del COD