

Tratamiento del lixiviado de un relleno sanitario utilizando oxidaciones avanzadas combinadas

Díaz Rodea Sebastián¹, Barceló Quintal Icela Dagmar^{1*}, Solís Correa Hugo Eduardo¹, Gómez Salazar Sergio²,
Giacomán Vallejo Germán³, Méndez Novelo Roger Iván³

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México

²Departamento de Ingeniería Química. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán No.1421, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, México.

³Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, Yucatán, México. Av. Industrias No Contaminantes X Anillo Periférico Norte., México.

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com.mx

Recibido:

15/julio/2021

Aceptado:

23/octubre/2021

Palabras clave:

Relleno sanitario,
lixiviados,
oxidaciones avanzadas.

Keywords:

Landfills,
leachates,
advanced oxidations

RESUMEN

La generación de residuos sólidos urbanos (RSU) es un problema grave por las emisiones gaseosas y líquidas (lixiviados) que contienen sustancias peligrosas y de no controlarse contaminan suelos y cuerpos de agua. Actualmente los rellenos sanitarios tecnificados es una opción, por su tipo de construcción protegen al suelo y colectan los lixiviados mediante lagunas de oxidación, además de que estos líquidos pueden ser tratados. Su degradación puede ser mediante procesos de oxidación avanzada (POA's) que contienen radicales fuertemente oxidantes como HO• y HOO•. En este trabajo se efectuaron las oxidaciones de los lixiviados del relleno sanitario del Centro Ecológico de Manejo Integral de Residuos Querétaro (CEMIRQ), primero por la reacción Fenton y se completó la degradación combinando Ozono-UV, obteniéndose una reducción de 14,421.63 mg/L desde la oxidación del lixiviado crudo hasta la oxidación O₃-UV, obteniéndose un 96.50% de eficiencia. Las cinéticas de la oxidación O₃-UV fueron de primer orden.

ABSTRACT

The urban solid waste (MSW) is a serious problem due to gaseous and liquid emissions (leachates) that contain dangerous substances, if it's not controlled, can be contaminate soils and water bodies. Currently, technified sanitary landfills are an option, due to their type of construction, they protect the soil and collect leachates through oxidation ponds, in addition to the fact that these liquids can be treated. Its degradation can be through advanced oxidation processes (POA's) that contain strongly oxidizing radicals such as HO • and HOO •. In this work the leachate oxidations from the sanitary landfill of the Ecological Center for Integral Waste Management Querétaro (CEMIRQ) were carried out, first by the Fenton reaction and the degradation was completed by combining Ozone-UV, obtaining a reduction of 14,421.63 mg / L from the oxidation of the crude leachate until the oxidation O₃-UV, obtaining a 96.50% efficiency. The kinetics O₃-UV oxidation were of the first order.

Introducción

El crecimiento de la actividad humana pone en riesgo el medio ambiente y la salud pública en muchos lugares del mundo debido a la generación de residuos sólidos urbanos (RSU) que es uno de los problemas más graves de la sociedad y el establecimiento de un sistema adecuado de gestión de éstos en los países en vías de desarrollo ha sido bastante difícil. Considerando el tipo de localidad, en las zonas metropolitanas más del 80% de los RSU se ha dispuesto en rellenos sanitarios o sitios controlados, mientras que en las localidades rurales y semiurbanas este porcentaje apenas alcanzó el 3.2%. En cuanto al número de rellenos sanitarios en México, entre 1995 y 2007 la cifra creció de 30 a 114 sitios (SEMARNAT, 2009). La disposición final de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU), ha evolucionado desde vertederos a cielo abierto, hasta los rellenos sanitarios altamente tecnificados donde se controlan las emisiones líquidas (lixiviados) y gaseosas potencialmente peligrosas para el medio ambiente. Tanto en los vertederos a cielo abierto como en los primeros rellenos sanitarios no se controlaban los lixiviados y éstos escurrían a fuentes superficiales de agua o bien se infiltraban a las capas inferiores del terreno y en muchos casos contaminaban los acuíferos subyacentes a ellos. (Méndez *et. al.*, 2002; Méndez *et. al.*, 2008). Un relleno sanitario tecnificado, es una obra de infraestructura que involucra métodos y obras de ingeniería para la disposición final de los RSU y de manejo especial, con el fin de controlar a través de la compactación e infraestructura adicional los impactos ambientales (SEMARNAT, 2003). Es un método diseñado para la disposición final de los desechos sólidos, que consiste en depositarlos en el suelo, esparciéndolos, compactándolos al menor volumen posible para que ocupen un área pequeña. Luego se cubren con una capa de tierra y se compactan nuevamente. (Ministerio de Salud, 1997). Para construir un relleno sanitario es importante seleccionar el terreno, que según sus características, puede construirse siguiendo los métodos de área, zanja o una combinación de ambos métodos (Ministerio de Salud, 1997), ver la figura 1. De esta manera los líquidos o lixiviados producidos se controlan a través de lagunas de oxidación. Un lixiviado se define como un líquido que se forma por la reacción, arrastre o filtrado de los materiales que constituyen los residuos y que contienen en forma disuelta y en suspensión sustancias que pueden infiltrarse en los suelos o escurrirse fuera de los sitios en los que se depositan los residuos y que pueden dar lugar a la contaminación del suelo y de cuerpos de agua, provocando su deterioro y representa un riesgo potencial a la salud humana y de los demás organismos vivos (SEMARNAT, 2003).



Figura 1. Etapas de construcción de un relleno sanitario (Fuente: Osorio, 2010)

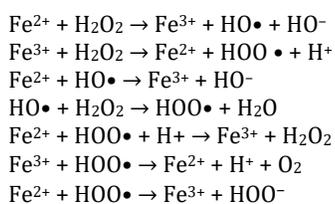
Los lixiviados presentan diferentes concentraciones de sus constituyentes en cada relleno sanitario, ya que la cantidad y la calidad de los residuos dependen del tipo de población, hábitos alimenticios, tipo de industria, zona comercial, tradición cultural de los habitantes y clima. Kiss (2006) y Méndez *et. al.* (2002), encontraron que la generación de lixiviados en los rellenos sanitarios es afectada por muchos factores, entre los que se encuentran: el grado de compactación de los desechos, tipo de material de cubierta de las celdas, asimismo la: precipitación pluvial, humedad atmosférica, temperatura, evaporación, evapotranspiración, escurrimiento, infiltración y capacidad de campo del relleno. Según Durán *et. al.*, (2008), el grado de estabilización de los residuos tiene efecto en la composición de los lixiviados. Obuli y Kurian, (2007); Kiss *et. al.*, (2006); Tchobanoglous *et. al.*, (1994), consideraron que las fases en la descomposición de los RSU en los rellenos sanitarios están relacionadas con la edad de los lixiviados. Amokrane *et. al.*, (1997), realizó una clasificación de los lixiviados basándose en sus características de pH, DQO, COT, DBO y ácidos grasos volátiles (VFA) y de la edad, en jóvenes (menos de 5 años), medios (de 5 a 10 años) y viejos o estabilizados (mayores de 10 años). Ehrig, (1983), estudió y obtuvo resultados de lixiviados, donde el contenido orgánico fue dependiente de la clase de condiciones de descomposición. La producción de acético, ácidos grasos volátiles producidos en el lixiviado en su estudio tuvieron un alto valor de DQO y DBO₅. En la siguiente etapa de degradación, estos ácidos fueron convertidos a CO₂ y CH₄, por lo que el contenido orgánico del lixiviado disminuyó notablemente. Debido al contenido de los lixiviados como componentes orgánicos, su toxicidad, su corrosividad y su difícil degradación, es importante establecer algún tratamiento para este tipo de sustancias, que sea de fácil aplicación y, hasta cierto punto, económico. La difícil degradación, sobre todo de lixiviados estabilizados, puede ser mediante tratamientos combinados de oxidación avanzada, como la reacción de Fenton como primera opción, donde se degradarían un buen número de componentes orgánicos,

seguida por un tratamiento con ozono para destruir las especies residuales del tratamiento por Fenton y finalmente para asegurar una completa degradación se puede utilizar la radiación UV como pulimento, ya que el problema de las lagunas de lixiviados en México es que se mezclan lixiviados de todas las edades.

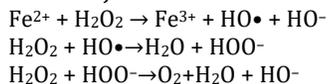
Los Procesos de Oxidación Avanzada (PAO's), están basados en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto de los PAO's, fueron definidos como procesos que involucran la generación de especies oxidantes altamente reactivas capaces de atacar y degradar sustancias orgánicas. Entre los PAO's más utilizados son, las reacciones Fenton, la ozonación y la radiación UV, (Bandala *et al.*, 2007), incrementada por la participación de radicales libres (Perkowski *et al.*, 2006).

Tratamiento mediante un proceso Fenton.

Entre los procesos de oxidación avanzada, se encuentra este proceso que ha demostrado ser efectivo en el tratamiento de lixiviados (Singh y Tang, 2013; Barceló *et al.*, 2011; Cortez, *et al.*, 2010; Hermosilla *et al.*, 2009; Deng, 2007), en el cual se trata la carga contaminante con una combinación de Fe^{2+} y H_2O_2 , a la cual se le conoce como reactivo Fenton. Esta oxidación se trata de un sistema catalítico homogéneo en el que una sal de hierro, que puede ser $FeSO_4$ o $FeCl_2$, genera radicales $HO\bullet$ por la interacción del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con Fe^{2+} . De Laat *et al.*, (1999) y posteriormente Barbusinski (2009), propusieron las siguientes reacciones:



Este conjunto de reacciones produce oxidantes fuertes:

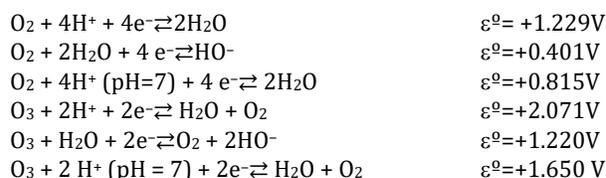


La velocidad de generación de radicales está determinada por la reacción del Fe^{2+} con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación (Perkowski *et al.*, 2006, Rodríguez *et al.*, 2006). Típicamente, las relaciones Fe/H_2O_2 están en el intervalo 1-10%, ya que para cargas de catalizador menores la velocidad de reacción es demasiado baja. Otra incidencia relacionada con el sistema Fenton es la posibilidad de que los productos de reacción (ácidos orgánicos) secuestren al hierro sacándolo del ciclo catalítico. El rango de aplicabilidad de la técnica está limitado también por el pH del medio. El

pH óptimo se sitúa en el intervalo 3-6 y la pérdida de eficacia en medio básico, se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, bajo las cuales el hierro descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales. Actualmente se investiga la posibilidad de extender el pH; pero no existen aplicaciones comerciales para medio básico. A $pH < 3$ la reducción de la eficacia es menor, pero afecta considerablemente a la economía del proceso y en el caso de soluciones más concentradas el forzar a controlar el pH de forma permanente exige un costo de reactivos, ya que el medio tiende a acidificarse con el transcurso de la reacción. El reactivo de Fenton es eficaz esencialmente como pre-tratamiento cuando la carga orgánica del residuo a tratar es superior a los 500 mg/L de DQO. En soluciones más diluidas, la selectividad disminuye en el efluente pre-tratado, los compuestos orgánicos se transforman en fragmentos ácidos particularmente adecuados para un biotratamiento o por adsorción (Rodríguez *et al.*, 2006). Con la oxidación Fenton los grados de reducción de la DQO han alcanzado hasta el 97% con respecto a los valores iniciales (Perkowski *et al.*, 2006).

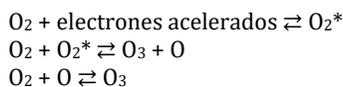
Tratamiento mediante Ozono.

En cuanto al tratamiento con ozono, su poder oxidante es fuerte, donde su eficiencia depende también del pH, la presencia de radicales libres como $OH\bullet$ y $HOO\bullet$, son los activos en la oxidación de contaminantes. Los siguientes potenciales ilustran las diferencias entre las propiedades oxidantes del ozono y del oxígeno, (Solís-Correa, 2011):



El método tiene algunos beneficios, por ejemplo, el no dejar residuos porque el producto principal de su degradación es el oxígeno molecular ($2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$) y por ser un oxidante muy fuerte, casi cualquier molécula orgánica resulta convertida en CO_2 , agua y los productos de oxidación de las otras sustancias. Normalmente la producción de ozono ocurre en aire o en oxígeno secos. Se usa con frecuencia las descargas eléctricas llamadas "silentes" y también se usa el efecto "corona". Éste consiste en que un conductor a alto voltaje es capaz de emitir electrones acelerados que al impactar sobre los gases que los rodean, "activan" a las moléculas y las especies activas reaccionan con las moléculas vecinas (Solís-Correa, 2011).

En atmósfera de oxígeno se dan las reacciones:



El ozono así formado se puede denominar “*ex situ*”, significando que el reactor en el que se produce el ozono es diferente del reactor en el que se consume. La velocidad de descomposición del ozono disminuye notablemente en medio alcalino (Cotton *et. al.*, 1999). Sin embargo, en solución acuosa hay otros agentes como son los radicales libres HO• y HO₂•, cuya eficiencia no depende de la basicidad del medio. Von Gunten (2003), muestra que estos radicales son más activos cuando el pH de la solución de trabajo es mayor que 8. Algunos compuestos orgánicos reaccionan con ozono muy rápidamente hasta la mineralización, dentro de minutos o aún segundos (fenol, ácido fórmico), mientras otros reaccionan más lentamente (ácidos húmicos, varios plaguicidas, tricloretoano etc.). El ozono (O₃) al degradar el material orgánico, presenta lo siguiente.

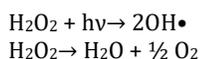
- ⊕ Principalmente en medio ácido el poder oxidante del ozono es muy fuerte, en solución acuosa hay otros agentes como son los radicales libres OH• y HOO•, Von Gunten, (2003), muestra que estos radicales son más activos cuando el pH de la solución de trabajo es mayor que 8.
- ⊕ El ozono con el agua da las siguientes reacciones propuestas por Kogelschatz y Eliasson (1995):

$$\begin{aligned} O_3 + H_2O &\rightleftharpoons HO_3^+ + HO^- \\ HO_3^+ + HO^- &\rightleftharpoons 2HOO\bullet \\ O_3 + HOO\bullet &\rightleftharpoons OH\bullet + 2O_2 \end{aligned}$$

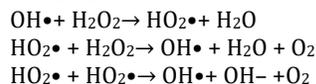
Tratamiento mediante UV.

La luz UV es la radiación electromagnética con longitud de onda más corta que la luz visible y más larga que los rayos X; se divide en UV-Cercano (380-200 nm), UV-Lejano (200-10 nm) y UV-Extremo (31-1 nm), (Pachau y Tiwari 2008). El tratamiento utilizando radiación UV en presencia de H₂O₂, según Primo, (2008) y García-Molina, (2006), se basa en la formación de radicales hidroxilos (OH•) a partir de la fotólisis del peróxido de hidrógeno y la formación de los radicales tiene lugar a causa de los fotones incidentes absorbidos utilizando lámparas con un intervalo de emisión comprendido entre 180 y 400 nm, o monocromáticas (254 nm) más específicas para obtener un mayor rendimiento en la fotólisis del peróxido. Las principales reacciones del mecanismo de oxidación por la radiación UV son las siguientes:

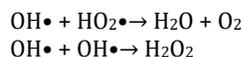
Iniciación:



Propagación:



Terminación:



Tratamientos combinados.

Se puede considerar un tratamiento combinando con los tres procesos. Al tratar un lixiviado primero por el proceso Fenton aún posee altas concentraciones de materia orgánica y sustancias recalcitrantes para poder tratarse, por ejemplo por otros medios, por lo que antes de su disposición en cuerpos de agua requiere complementarse además con otro tratamiento, que puede por ozonólisis y ya poder completarse por algún medio biológico o por adsorción con algún soporte, como el carbón activado (May, 2010; Zamora, 2014) o mejor aún por radiaciones UV (Millán et al., 2015; Morales 2013; Wright y Cairns, 2005), que incluso puede ser menos costoso y más rápido, además de poder ser un proceso de pulimento.

El objetivo de este trabajo, es presentar los resultados de un conjunto de tratamientos de los lixiviados proveniente del relleno sanitario del Centro Ecológico de manejo Integral de Residuos Querétaro (CEMIRQ) mediante una oxidación avanzada Fenton y posterior tratamiento combinado con ozono y UV.

Metodología

Ubicación del sitio de muestreo

El sitio de recolección de muestras en la laguna de lixiviados del relleno sanitario del Centro Ecológico de Manejo Integral de Residuos Querétaro (CEMIRQ), en el municipio de Colón, Querétaro. En la Figura 2 se indica la laguna de lixiviados de donde se recolectaron las muestras.



Figura 2. Vista de la laguna de lixiviados y los cuatro puntos de muestreo. Imagen satelital del relleno sanitario CEMIRQ donde se marca su laguna de lixiviados. (Fuente: Google Earth).

El muestreo se realizó considerando la norma NMX-AA-003-1980 (SCFI, 1980), recolectando 3 muestras por sitio en cuatro sitios accesibles de la laguna. Como se indica en la Figura 3, se denominaron: Lag1, Lag2, Lag3 y Lag4 por cada promedio considerando tres muestras por cada sitio, se utilizó para el muestreo un equipo van Dorn a 1.50 m de profundidad; la laguna presentó una profundidad promedio de 2.5 metros. Estas muestras se conservaron a 4°C.

Determinación de parámetros fisicoquímicos y químicos

Parámetros In Situ

El pH, la temperatura y la conductividad, se midieron con un equipo de campo interfase LabQuest-Vernier, basándose en las normas NMX-AA-008-SCFI-2016 (SCFI, 2016a), NMX-AA-007-SCFI-2013 (SCFI, 2013) y NMX-AA-093-SCFI-2018 (SCFI, 2018), respectivamente y se consideró el manual del fabricante para cada caso. En cuanto al potencial redox (ORP) también se utilizó un equipo LabQuest-Vernier y su respectivo electrodo, utilizando la técnica ASTM, (1996).

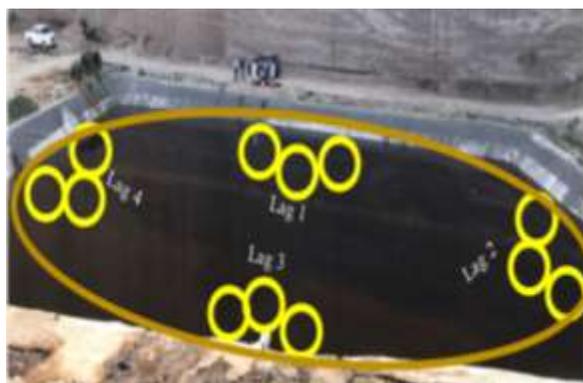


Figura 3. Ubicación y distribución de los puntos de muestreo por sitio

Análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La materia orgánica se midió como DQO. Para su análisis, las muestras se oxidaron en un reactor HI839800 HANNA Instruments, basándose en el Standard Methods 5520C (Standard Methods, 1997). Posteriormente se midió en un espectrofotómetro DR/2400 HACH, según el Standard Methods 5520 D (Standard Methods, 1997).

Oxidación por el reactivo Fenton

Se efectuó la oxidación de los lixiviados mediante el reactivo Fenton en las muestras de lixiviado crudo considerando las siguientes condiciones de reacción (Zamora, *et. al.*, 2014b; Zamora, *et. al.*, 2016).

Ajuste del pH, optimización de la relación Fe/H₂O₂ y oxidación Fenton

Primero se ajustó el pH entre 3-5, esto es realmente importante para la correcta adición del Fe²⁺ y del H₂O₂. Se utilizó la sal FeSO₄ que contiene el H₂SO₄ concentrado y la adición del H₂O₂ es responsable de la fragmentación del material orgánico. Se añadieron 5.11g de la sal de hierro (FeSO₄•7H₂O) y se adicionó lentamente el H₂O₂ al 30% (marca Baker) hasta completar 15mL para tener la relación Fe²⁺/H₂O₂ de 0.125 (previamente optimizada, siguiendo la metodología de Zamora, (2014)) a razón de 1 mL cada minuto, Para su posterior tratamiento Fenton. El seguimiento se efectuó mediante la DQO.

Oxidación combinada Ozono-UV

Se realizó el tratamiento combinado con ozono (ozonación) y UV, después del tratamiento de oxidación con el reactivo de Fenton en lotes (Batch). El parámetro para realizar la ozonación en cada caso también fue la DQO, esta se monitoreó a diferentes tiempos: (0,20, 40, 60,80, 100, 120, 140, 160, 180 min). La velocidad de flujo del ozono y la adición de H₂O₂, así como el pH de trabajo, el cual se tomó de la experiencia de Morales, 2013, el ozono se produjo en un generador de ozono marca O3Residual construido específicamente, ver Figura 4.

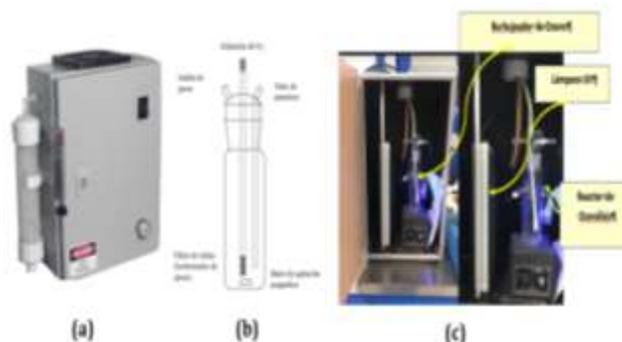


Figura 4. (a). Generador de O₃. (b). Reactor de cuarzo. (c). Montaje del Sistema combinado O₃-UV

El régimen de trabajo del generador se estableció en 0.4 litros de oxígeno por minuto y un voltaje de operación de 7kVolts. La reacción de ozonación se llevó a cabo en un reactor de cuarzo 31x3.8 cm con boca estándar 34/45, figura 4b, durante 8 horas, se utilizó un intervalo de pH entre 7 y 8. Para la radiación UV se usó una lámpara de luz ultravioleta de alta densidad y longitud de onda larga de 365mm, intensidad de 21000 micro-W/CM² a 2" y 8900 micro-W/CM A 10" que opera a 115 volts y 60hz, modelo Cole Parmer. En la Figura 3c, se presenta el sistema completo O₃-UV. Todas las medidas y análisis de los diferentes parámetros se efectuaron por triplicado.

Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados de los parámetros medido *in situ*, en los cuatro sitios de la laguna de lixiviados, donde a su vez se midieron tres puntos por sitio. Para identificar cada sitio, se indican con la simbología siguiente: Sitio 1 (Lag1), Sitio2 (Lag2), Sitio3 (Lag3) y Sitio 4 (Lag4). Los cuales fueron: temperatura, pH, conductividad, ORP y OD, cada valor obtenido se efectuó por triplicado

Temperatura

Analizando la temperatura (Tabla1), los valores más altos se obtuvieron en los sitios Lag 3 y Lag 4, que son los sitios que reciben algo de sol y los sitios sitio Lag 2 y Lag 1, resultaron los de menor valor, estos sitios no reciben casi sol, debido a un farallón muy alto que le impide la llegada de luz solar.

Tabla 1. Valores de la temperatura en los puntos de cada sitio de la laguna de lixiviados.

Sitios	Temperatura (°C)			
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Promedio
Lag1	13.70	13.60	13.80	13.70 ± 0.100
Lag2	12.40	12.61	12.50	12.50 ± 0.105
Lag3	15.70	15.60	15.72	15.67 ± 0.064
Lag4	14.52	14.50	14.60	14.54 ± 0.053

Potencial de hidrógeno (pH)

Los valores del pH (Tabla 2) resultaron entre 8.61 y 8.52, estos valores indican que la edad del lixiviado de la laguna está estabilizada, tienen una carga orgánica < 2g de O₂/L y ausencia de ácidos carboxílicos. Según Ehrig, (1983) y Ehrig, (1984), aquellos lixiviados con pH mayor de 8 están estabilizados, tienen una baja biodegradabilidad DBO/DQO=0.1, COT/DQO=0.4 indicando la presencia de compuestos difícilmente oxidables con elevado pesos moleculares, superiores a 5000 g/mol (Kulikowska y Klimiuk, 2008). Respecto a cada sitio de la laguna el sitio Lag4 presentó el pH algo mayor, respecto a los sitios Lag2, Lag3 y Lag1, respectivamente, probablemente debido a lo heterogéneo de la incidencia solar, la actividad microbiana varía.

Tabla 2. Valores del pH en los puntos de cada sitio de la laguna de lixiviados.

Sitios	Potencial de hidrógeno (pH)			
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Promedio
Lag1	8.47	8.51	8.54	8.51 ± 0.035
Lag2	8.56	8.57	8.59	8.55 ± 0.015
Lag3	8.51	8.53	8.54	8.55 ± 0.015
Lag4	8.59	8.60	8.61	8.59 ± 0.010

Conductividad

Los valores de este parámetro resultaron altos, lo que significa la presencia probable de iones como sodio, potasio, calcio, principalmente y aniones como nitritos (por la casi nula presencia de OD), cloruros, bicarbonatos (el pH en la región de valores entre 8.61 y 8.52 indican el predominio de los bicarbonatos), probablemente sulfuros S²⁻, por la casi nula oxigenación.

En la Tabla 3 se puede observar que los valores más altos lo presentaron los sitios Lag3 y del Lag4 y los más bajos los sitios Lag1 y Lag2, lo que indica que el comportamiento de los lixiviados de la laguna es heterogéneo.

Tabla 3. Valores de la conductividad en los puntos de cada sitio de la laguna de lixiviados.

Sitios	Conductividad ((μS/cm)			
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Promedio
Lag1	34600	33700	34900	34400.00 ± 547.723
Lag2	34113	33123	33332	33522.67 ± 517.178
Lag3	41021	41082	40828	40977.00 ± 112.892
Lag4	39456	39502	39498	39485.33 ± 264.652

Potencial redox (ORP)

Este parámetro está íntimamente relacionado con el OD, en el caso de los cuatro sitios se presentaron valores muy negativos, lo que significa muy baja concentración de oxígeno (Tabla 4). El sitio que presentó el valor más bajo fue el Lag4, seguido de los sitios Lag2, Lag1 y Lag3 que fue el de menor valor.

Tabla 4. Valores del potencial redox en los puntos de cada sitio de la laguna de lixiviados.

Sitios	Potencial redox, ORP (mV)			
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Promedio
Lag1	-193.97	-187.43	-201.81	-194.40 ± 4.624
Lag2	-202.7	-197.50	-193.13	-197.78 ± 3.677
Lag3	-196.72	-205.89	-209.28	-203.96 ± 6.484
Lag4	-198.71	-204.97	-207.33	-203.67 ± 4.426

Oxígeno disuelto (OD)

En la Tabla 5 se presentan los valores del OD en cada punto de los cuatro sitios de la laguna. Todos los sitios presentaron escasez de OD, el sitio Lag3 presentó un OD algo mayor y al compararlo con el ORP, este sitio es el que presentó el valor menor de ORP. Por lo contrario, los sitios Lag4 y Lag2, respectivamente son los que presentaron los valores más negativos de ORP y por tanto los valores menores del OD. Lo que demuestra que la laguna actúa como un sistema casi anaerobio.

Tabla 5. Valores del oxígeno disuelto medidos *in situ* en la laguna de lixiviados.

Sitio	Oxígeno disuelto (OD) (mg/L)			Promedio
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	
Lag1	0.232	0.239	0.241	0.237 ± 0.0047
Lag2	0.224	0.228	0.230	0.227 ± 0.0031
Lag3	0.169	0.164	0.166	0.166 ± 0.0025
Lag4	0.162	0.166	0.163	0.164 ± 0.0021

Proceso de oxidación de los lixiviados (Etapas de la oxidación de los lixiviados por el proceso Fenton)

DQO del Lixiviado crudo

Los lixiviados como se indicó en la metodología experimental siguieron un conjunto de etapas, donde primero se determinó la DQO en el material crudo. En la Tabla 6 se indican los resultados de los análisis de cada uno de los cuatro sitios, de los tres puntos por sitio. El sitio Lag1 fue el que presentó la mayor concentración respecto a los otros sitios. En general el promedio de lixiviado crudo fue de alrededor de $14,940 \pm 85,987$. Como se ha indicado en los parámetros anteriores, DQO no resultó homogénea en toda la laguna, los sitios Lag3 y Lag4 presentaron menos concentración lo cual está relacionado a la temperatura principalmente donde hay algo de radiación solar, por lo que las bacterias anaerobias y el proceso de oxidación de la materia orgánica es mayor, lo cual está relacionado al OD, que resultó con menores valores y al ORP, en el que se tuvieron los valores más negativos.

Tabla 6. Etapas del tratamiento del lixiviado por el proceso Fenton.

Sitios	Lixiviado crudo (mg/L)			
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Promedio
Sitio 1	15063.23	15051.42	15091.43	15069.43 ± 19.044
Sitio 2	14940.11	14838.21	14936.13	14904.82 ± 57.717
Sitio 3	14867.54	14877.27	14923.62	14894.48 ± 28.967
Sitio 4	14829.23	14915.22	14991.66	14912.04 ± 61.262
Sitios	Lixiviado con pH ajustado (mg/L)			
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Promedio
Sitio 1	11733.13	11860.00	11767.12	11786.79 ± 65.710
Sitio 2	11627.21	11765.19	11762.24	11716.55 ± 77.376
Sitio 3	11074.41	11953.13	11846.77	11809.44 ± 57.660
Sitio 4	11800.11	11747.20	11747.10	11764.81 ± 30.551
Sitios	Lixiviado oxidado por el reactivo Fenton (mg/L)			
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Promedio
Sitio 1	527.23	529.28	501.19	519.23 ± 15.660
Sitio 2	643.51	693.07	677.46	671.35 ± 25.139
Sitio 3	437.75	417.27	477.34	444.12 ± 30.517
Sitio 4	477.11	410.31	476.18	454.53 ± 30.301

DQO del lixiviado con pH ajustado

Para poder efectuar la oxidación con el reactivo Fenton, fue necesario ajustar el pH de cada lixiviado a un valor de 3 ± 0.144 , para lo cual se utilizó un volumen de 0.009 ± 0.00045 mL de H_2SO_4 (concentrado) por cada mL de lixiviado crudo. En la Tabla 6. se presentan las concentraciones de DQO en mg/L, que resultaron

después de la acidificación. En esta etapa al utilizar el ácido sulfúrico concentrado, hubo una pequeña oxidación por la presencia del SO_3 que es un óxido que funciona como un fuerte oxidante con un potencial de $E^\circ = +0.20$ V, por lo que ayudó a degradar el material húmico, la reducción de la DQO por sitio fue en promedio: para el sitio Lag1: 3282.65 mg/L, para el sitio Lag2: 3188.27 mg/L, para el sitio Lag3: 3000.04 mg/L y para el sitio Lag4: 3147.21 mg/L, si se considera el promedio general para la laguna, se tuvo una reducción de 3154.54 mg/L que equivale a un 21.11%.

Oxidación Fenton

Finalmente, el siguiente paso fue aplicar el reactivo de Fenton, En la tabla 6 se indican los sitios y sus respectivos puntos de la disminución de la DQO mediante esta reacción de oxidación, se observó una fuerte degradación debido a la presencia de los radicales $HO\cdot$ y $HOO\cdot$. Considerando cada sitio y obteniendo los promedios de los puntos por sitio, se observó una reducción de la DQO por sitio: para el sitio Lag1: 14424.71 mg/L, para el sitio Lag2: 14233.47 mg/L, para el sitio Lag3: 14445.36 mg/L y para el sitio Lag4: 14457.50 mg/L, si se considera el promedio general para la laguna se tuvo una reducción de 14421.63 mg/L que equivale a un 96.50%, considerando estos valores desde el lixiviado crudo.

Oxidación ozono-UV

En la Tabla 7, se indican los valores de la degradación de lixiviado residual proveniente del tratamiento por Fenton, utilizando una oxidación O_3 -UV combinado, donde se observó una fuerte degradación. En esta etapa también se obtuvieron las curvas de la cinética de degradación considerando la forma de la curva cinética a través de la relación C_i/C_0 vs tiempo, ver Figuras 5a, 5c, 5d, y 5e, se puede notar por la forma de las curvas, que la cinética es de orden uno.

Tabla 7. Degradación de los lixiviados mediante la oxidación combinada O_3 -UV.

Tiempo (min)	Prom/sitio Lag1	Prom/sitio Lag2	Prom/sitio Lag3	Prom/sitio Lag4
0	486.67 ± 21.09	663.07 ± 19.03	440.00 ± 19.95	454.44 ± 19.40
10	440.82 ± 15.43	662.24 ± 25.11	329.07 ± 13.77	341.19 ± 13.94
20	362.56 ± 10.15	452.74 ± 12.23	257.77 ± 9.89	237.03 ± 10.03
30	267.31 ± 6.35	337.26 ± 9.67	170.56 ± 4.55	187.11 ± 5.65
40	202.82 ± 6.04	247.61 ± 7.15	127.53 ± 2.44	129.33 ± 3.33
50	143.15 ± 4.88	208.39 ± 5.77	88.44 ± 3.63	99.07 ± 4.02
60	112.25 ± 2.34	156.14 ± 3.01	66.71 ± 1.87	77.78 ± 2.82
70	82.62 ± 3.30	118.32 ± 3.68	48.72 ± 1.81	52.75 ± 1.69
80	61.87 ± 1.83	91.47 ± 2.91	38.65 ± 1.88	41.11 ± 1.43
90	45.93 ± 1.79	63.66 ± 2.03	30.05 ± 1.67	33.82 ± 1.30
100	29.50 ± 1.21	40.84 ± 1.52	26.14 ± 1.09	28.14 ± 1.19

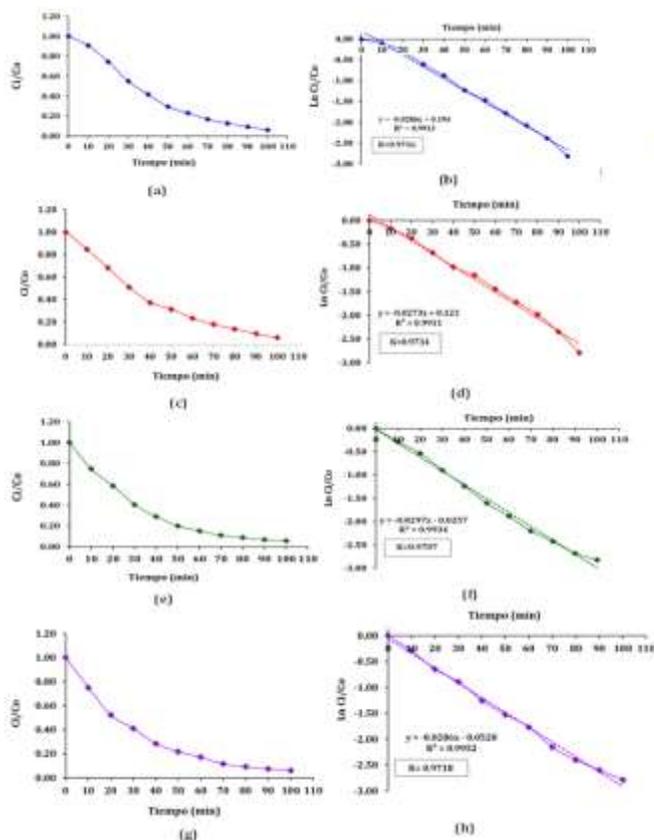


Figura 5. (a). Formas de las curvas de los cuatro sitios. (b). Cinéticas de primer orden de los cuatro sitios

En las Figuras 5b, 5d, 5f y 5h, se indican las curvas de las corridas cinéticas de orden uno Ln Ci/Co vs tiempo.

El O₃ ataca siempre a los dobles enlaces. Si se toma en cuenta que las reacciones avanzan durante un lapso mayor que dos medias vidas, hay que tomar en cuenta que el sustrato es muy complejo. Es probable que al inicio la reacción sea la degradación de la materia más susceptible, la que tiene dobles enlaces C=C, C=O y luego las moléculas lábiles ante el ozono. En cuanto al proceso de degradación, prácticamente lo mismo debe decirse de las reacciones con O₃ + luz UV. La acción de la luz ultravioleta es la que "activa" a los dobles enlaces (Solís-Correa, 2011):



Sin embargo, al actuar ambas oxidaciones y al ser más activa la oxidación con O₃, este puede completar más rápido la degradación

Obtención del rendimiento de las oxidaciones de los lixiviados

En la Figuras 6a, 6b, 6c y 6d, se presenta el comportamiento de cada etapa de tratamiento desde el

lixiviado crudo hasta el final del tratamiento O₃-UV de cada sitio (gráficas de color azul) y el porcentaje de rendimiento de cada etapa (gráficas de color rojo) de los sitios Lag1, Lag2, Lag3 y Lag4. Se puede observar que la oxidación Fenton fue la más eficiente, ya que se logró, tanto la mayor concentración de degradación como el mayor porcentaje.

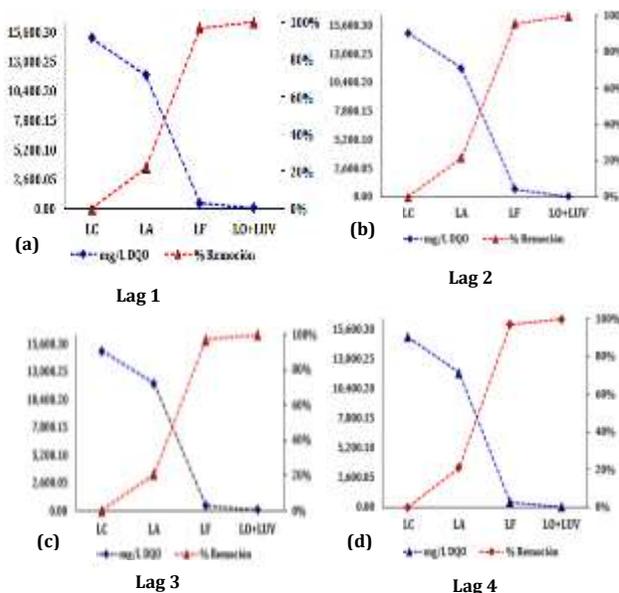


Figura 4. Proceso de degradación del lixiviado (gráficas de color azul) y porcentaje de degradación (gráficas de color rojo) en cada etapa de cada sitio.

Conclusiones

Para lixiviados ya estabilizados (aquellos que presenta un pH arriba de 8) la composición es más compleja, ya que presentan compuestos recalcitrantes de difícil degradación por lo que es necesario utilizar oxidaciones muy fuertes como es el caso del proceso Fenton, donde se observó que en el caso de los lixiviados de este proyecto tuvo en promedio una eficiencia prácticamente de un 80%.

Después de la primera oxidación mediante el proceso Fenton, se procedió a un proceso en solo paso combinando ozono y UV, dando un buen rendimiento ya que se completó la degradación del material orgánico de los lixiviados. La ventaja de este método, es el de ganar tiempo de la experimentación y evitar errores experimentales al manipular menos veces las muestras, que si se hiciera en pasos separados.

En la oxidación con el sistema combinado Ozono-UV, la forma de las curvas cinéticas Ci/Co vs tiempo presentaron las típicas formas de orden uno, donde en las curvas logarítmicas predominaron las cinéticas de

degradación de las radiaciones UV, la acción de la luz ultravioleta puede estar "activando" a los dobles enlaces. Las constantes K fueron en general ligeramente menores, pero en el mismo orden de magnitud.

Referencias

- Amokrane A., Comel C., Veron, J. (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Research*, 31, 2775-2782.
- Standard Methods. (1996). ASTM D1498-14, Standard Test Method for Oxidation Reduction Potential of Water. American Public Health Association, Washington DC
- Standard Methods (1997) ASTM 5520 C, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington DC.
- Bandala E, Corona B., Guisar R., Uscanga M. (2007). Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación en la Desactivación Secuencial de Microorganismos Resistentes en Agua. *Ciencia. Ahora*, 20, 52-63
- Barbusinski K. (2009). Fenton Reaction Controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry*, 16 (3), 347-358
- Barceló I., Solís H., Aceves H., López E., Méndez R., García J., Guzmán R. (2011). Optimización de la relación Fe^{2+}/H_2O_2 en el proceso de oxidación de lixiviados de un relleno sanitario y posterior adsorción, X Congreso Internacional y XVI Congreso Nacional de Ciencias Ambientales, Querétaro,
- Cortez S., Teixeira P., Oliveira, R., Mota, M. (2010). Fenton's Oxidation as Post-Treatment of a Mature Municipal Landfill Leachate. *IJCEE*. 2 (1), 40-43.
- Cotton A., Wilkinson G., Murillo C., Bochmann A. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th. Edition. Wiley Interscience
- De Laat J., Gallard H., Ancelin S., Legube B.. (1999). Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H_2O_2/UV , $Fe(III)/UV$, $Fe(III)/H_2O_2/UV$ and $Fe(II)$ or $Fe(III)/H_2O_2$. *Chemosphere*, 39 (15), 2693-2706.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00204-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00204-0)
- Deng Y. (2007). Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 146, 334-340
- Durán A., Ramírez R.M., Durán, A. (2008). Bioadsorción de lixiviados viejos clarificados. Instituto de Ingeniería, UNAM. Recuperado el 04 de Julio 2012, de <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico13/055.pdf>
- Ehrig H. (1983). Quality and quantity of sanitary leachate. *Waste Management Res.*, V 1, pp 53-58.
- Ehrig H. (1984). Treatment of sanitary landfill leachate: biological treatment. *W. Mgmt.*, 2, 131-152.
- García-Molina V. (2006). Wet oxidation processes for water pollution remediation. Tesis doctoral, Universidad de Barcelona (España)
- Hermosilla D., Cortijo M., Huang C.P. (2009). Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Sci Total Environ.*, 407, 3473-3481.
- Kiss K. G., Encarnación A. G. (2006). Los productos y los Impactos de la Descomposición de Residuos Sólidos Urbanos en los Sitios de Disposición Final. *Gaceta Ecológica INE*. 79, 39-51.
- Kogelschatz U., Eliasson B., (1995). Ozone generation and applications. Handbook of electrostatic Processes. Editado por J. Chang, A. J. Nelly y M. Crowley.
- Kulikowska D., Klimiuk E. (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, 99, 5981-5985
- May M.A.A. (2010). Optimización del proceso de adsorción de un tratamiento de lixiviados Fenton-filtración-adsorción. Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán, México.
- Méndez R., Medina E., Quintal C., Castillo E., Sauri M. (2002). Tratamiento de lixiviados con carbón Activado. *Ingeniería, Revista Académica*, 6 (3), 19-27. ISSN: 1665-529X
- Méndez R., Novelo A., Coronado V., Castillo E., Sauri M. R. (2008). Remoción de materia orgánica y metales pesados de lixiviados por flotación con aire disuelto. *Ingeniería, Revista Académica*, 12 (1), 13-19. ISSN: 1665-529X
- Millán VD, Romero GL, Brito M, Ramos-Villarroel AY. (2015). Luz Ultravioleta: Inactivación microbiana en frutas. *Saber, Universidad de Oriente, Venezuela*. 27 (3), 454-469. ISSN: 2343-6468 Digital/ISSN: 1315-0162 Impreso/Depósito Legal pp 198702SU187
- Ministerio de salud. (1997). Disposición correcta de la basura: El Relleno Sanitario. Departamento de Educación para la Salud. San José, Costa Rica.
- Consultado el 11 de diciembre de 2020: <https://www.binass.sa.cr/poblacion/rellenosanitario.htm>
- Morales G. A. (2013). Cinética de la remoción de compuestos orgánicos por ozonación del lixiviado del relleno sanitario de Tlalnepantla de Baz en el Estado de México. Proyecto Terminal en Ingeniería Ambiental de la UAM-Azcapotzalco.

- Obuli P., Kurian, J. (2007). Bioreactor landfills for sustainable solid waste management. *Proceedings of the International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Chennai, India*, 466-473
- Osorio P. J. P. (2010). Desarrollo de un proceso de tratamiento para lixiviado por oxidación Fenton-floculación seguida por una adsorción mediante cáscara de huevo o de camarón. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.
- Pachau Z, Tiwiri R. (2008). Ultraviolet light-its effects and applications. *Sci. Vision*. 8(4) 128-136.
- Perkowski J., Józwiak W., Kos L., Stajszczyk P. (2006). Application of Fenton's reagent in detergented detergent separation in highly concentrated water solutions. *Fibres & Textiles*, 14:114-119.
- Primo M. O. (2008). Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de rsu mediante procesos de oxidación avanzada. Tesis doctoral, Cantabria, España.
- Rodríguez, F.A., Leton P., Rosal R., Dorado M., Villa S. y Sanz, J. (2006). Tratamiento avanzado de aguas residuales industriales (pp. 51-52). Fundación para el conocimiento Madrid CEIM.
- Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. (1980). NMX-AA-003-1980, Norma Mexicana. Muestreo de Aguas Residuales.
- Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. (2013). NMX-AA-007-2013, Norma Mexicana. Análisis de agua. Medición de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba.
- Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. (2016a). NMX-AA-008-SCFI-2016, Norma Mexicana. Análisis de agua. Medición del pH en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba.
- Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. (2018). NMX-AA-093-SCFI-2018, Norma Mexicana. Análisis de agua. Medición de la conductividad eléctrica en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2003). NOM-083-SEMARNAT-2003, Norma Oficial Mexicana. Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obra complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), (2009). El Medio Ambiente en México en resumen. Consultado el 02 de septiembre de 2020 http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/resumen_2009/07_residuos/cap7_1.html
- Singh S.K., Tang W.Z. (2013). Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. *Waste Management* 33, 81-88.
- Solis-Correa HE. (2011). Degradación de Índigo mediante procesos avanzados de oxidación. Tesis para obtener el grado de Ciencias e Ingeniería. UAM-A.
- Tchobanoglous G., Theisen H., Vigil S. A. (1994). Gestión integral de residuos sólidos. España. McGraw Hill.
- Von Gunten U. (2003). Ozonation and drinking water: Part 1. Oxidation kinetic and product formation. *Water Research*. 37: 1443-67.
- Wright H.B, y Cairns WL. (2005). Ultraviolet light. Trojan Technologies Inc. 3020 Gore Road, London, Ontario Canadá N5V-4T7.
- Consultado el 5 de febrero de 2021: <http://www.yumpu.com/en/document/read/11679278/ultraviolet-light-h-b-wright-and-w-l-cairns-trojan-bvsde>
- Zamora-Villafranco E. (2014). Desarrollo de un sistema de tratamiento por oxidación avanzada Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)-adsorción con cáscara de huevo/quitosano y carbón activado para el tratamiento de lixiviados provenientes de un relleno sanitario. Tesis Doctoral Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Línea Ambiental, UAM-Azcapotzalco
- Zamora-Villafranco Erika, Barceló-Quintal Icela D., Gómez-Salazar Sergio, Barceló-Quintal Manuel, Solís-Correa Hugo E., Soriano-Rodríguez Jesús Manuel (2014b). Adsorption kinetics of matter contained in a leachate eggshell and activated carbon. *Journal of Environmental Protection (JEP)*, 5:608-619.
- Zamora-Villafranco E., Barceló-Quintal I.D, Vega-Paz A., Solís-Correa H.E. Méndez-Novelo R.I., Giacomán-Vallejo G. (2016). Leachate Treatment by Fenton Oxidation and Adsorption on Eggshell and Activated Carbon. *British Journal of Applied Science & Technology*, 17(2), 1-18