

01177



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE RELLENOS SANITARIOS POR
METODOS FISICOQUIMICOS: INFLUENCIA DEL
PRETRATAMIENTO SOBRE EL PROCESO DE ADSORCION COMO
ETAPA DE PULIMIENTO"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

(AMBIENTAL)

P R E S E N T A:

I.Q. ALICIA MARGARITA ROMERO GARCÍA

DIRECTORA: DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



ERIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA

RECIBI COPIA DE

() TRABAJO ESCRITO
(XXX) TESIS

DESARROLLADO POR LA ALUMNA: ALICIA MARGARITA ROMERO GARCIA
PARA PRESENTAR EXAMEN:

() DE ESPECIALIZACION
(XXX) DE GRADO

EN INGENIERIA: (AMBIENTAL) 490

JURADO	NOMBRE	FIRMA	FECHA
PRESIDENTE	M. EN I. FRANCISCA IRENE SOLER ANGUIANO	<i>[Firma]</i>	12/04/2000
VOCAL	DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA	<i>[Firma]</i>	12/04/2000
SECRETARIO	DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA	<i>[Firma]</i>	13/04/2000
SUPLENTE	DR. ALFONSO DURÁN ROMERO	<i>[Firma]</i>	12/04/2000
SUPLENTE	M. EN I. ANA ELISA SILVA MARTÍNEZ	<i>[Firma]</i>	12-abril-2000

APROBACION DEL TRABAJO DE TESIS POR EL DEPARTAMENTO

[Firma]

RAG*BJS*

AGRADECIMIENTOS

Con gran agradecimiento a la Dra. Rosa Ma. Ramírez Zamora por su valiosa dirección y asesoría de este trabajo y por su apoyo y confianza.

A mis Sinodales: Dra. Ma. Teresa Orta Ledesma, Dr. Alfonso Durán Moreno, M. en I. Francis Soler Anguiano y M. en I. Ana Elisa Silva Martínez, por su supervisión y valiosos comentarios para mejorar este trabajo.

Un agradecimiento especial al Ing. Enrique Heras Herrera por sus buenos consejos y su gran apoyo para la culminación de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada durante mis estudios de posgrado.

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM por las facilidades brindadas para la realización de esta tesis.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico por el patrocinio otorgado para la realización del proyecto.

Al personal del Laboratorio de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería por el apoyo que siempre me brindaron. En especial al Ing. Constantino Gutiérrez Palacios por las facilidades brindadas para realizar algunos experimentos en dicho laboratorio.

A todos los profesores de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería por sus enseñanzas y por la amistad que siempre me brindaron.

Al personal de la Planta de Tratamiento de lixiviados de Bordo Poniente. En especial al Ing. Conrado Sarmiento Bleicher, Subdirector de Sistemas de Control de Residuos Sólidos de la Dirección General de Servicios Urbanos del Gobierno del Distrito Federal, por las facilidades otorgadas para los muestreos del lixiviado.

A todos mis compañeros de la maestría por los momentos tan maravillosos que compartimos.

Por último, a todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron para la realización de esta tesis.

Gracias.

DEDICATORIA

A Dios:

Por haberme permitido llegar a la realización de esta meta.

A mi madre: Alicia García Bestard

Por su amor, apoyo y por haberme enseñado esa gran fuerza para salir siempre adelante. Te amo mamá.

Con todo mi amor a mi esposo: José Matías

Por compartir conmigo esta maravillosa meta
Gracias por todo el amor, la comprensión y paciencia.

A la memoria de mi padre: Ramiro Romero Bentata

Porque desde donde estés compartes conmigo esta meta.

A mis hermanos: Ramiro y Augusto

Por su amor y porque siempre me han apoyado.

A mis sobrinos: María Fernanda, Ramiro Jesús y Andrea

Por ser una de las alegrías de mi vida.

A todas aquellas personas que aunque ya no están aquí siempre han estado en mi mente y en mi corazón.

A mis amigos por sus consejos y su apoyo en todo momento.

Con todo mi amor

Alicia.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

v

1. REVISION BIBLIOGRAFICA

1.1	Generalidades de los lixiviados de Rellenos Sanitarios	1
1.1.1	Definición	1
1.1.2	Tipos de lixiviados	2
1.1.3	Métodos de tratamiento	3
1.1.4	Selección de Trenes de tratamiento	15
1.1.5	El proceso de adsorción con carbón activado como un método de pulimento para el tratamiento de lixiviados estabilizados de rellenos sanitarios	15
1.2	Conceptos básicos sobre el proceso de adsorción	18
1.2.1	Definición	18
1.2.2	Mecanismos de adsorción	18
1.2.3	Modelización de la adsorción en el equilibrio para reactores Discontinuos: Isotermas de adsorción	20
1.2.4	Cinéticas de adsorción	23
1.2.5	Modelización de la adsorción en el equilibrio para reactores continuos	28
1.2.6	Factores que influyen en el proceso de adsorción	30
1.2.7	El carbón activado: principal adsorbente utilizado en el proceso de adsorción para el tratamiento avanzado de lixiviados	33

2. ESTUDIO EXPERIMENTAL

2.1	Metodología	44
2.1.1	Materiales y reactivos	44
2.1.2	Sistemas experimentales	51
2.1.3	Procedimiento experimental	52
2.1.4	Técnicas analíticas	59

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1	Proceso de adsorción en reactor discontinuo (batch)	60
3.1.1	Cinéticas de adsorción	60
3.1.2	Coagulación-floculación (C-F y Método Fenton (FE) como pretratamientos aplicados al proceso de adsorción	62
3.1.3	Influencia de las características del carbón activado sobre la adsorción	66
3.1.4	Influencia de una preozonación al proceso de adsorción	68
3.2	Proceso de adsorción en reactor continuo (Columnas empacadas de carbón activado)	76
3.2.1	Coagulación-floculación (C-F y Método Fenton (FE) como pretratamientos del proceso de adsorción	76
3.2.2	Influencia de la ozonación del lixiviado clarificado (C-F) sobre el proceso de adsorción	79

3.3	Balance de masa de sólidos suspendidos totales para el tren de tratamiento I: C-F + adsorción con carbón activado	84
3.4	Evaluación económica del proceso de adsorción para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios	88
3.4.1	Base de cálculo para el sistema de oxidación con peróxido de hidrógeno (Planta de Tratamiento de lixiviados de Bordo Poniente)	88
3.4.2	Base de cálculo para el sistema de adsorción con carbón activado	90
3.4.3	Base de cálculo para el sistema de ozonación y adsorción con carbón activado	96
	CONCLUSIONES	102
	BIBLIOGRAFIA	104
	ANEXO A	114
	ANEXO B	117
	ANEXO C	120
C.1	Efluentes de adsorción de color y DQO obtenidos con los lixiviados pretratados por C-F, Fenton y C-F + ozonación	120

NOMENCLATURA

a_p	aire volumétrico (m^{-1})
A_B	constante de la función logística (s^{-1})
A_F	área de la sección transversal del filtro (m^2)
b	constante de equilibrio de adsorción (L/mg)
C_{avg}	concentración media en los poros del carbón activado (mg/L)
C ó C_b	concentración del soluto (mg/L)
C_e	concentración del soluto al equilibrio en la fase líquida (mg/L)
CE	costo de energía (\$/KWh)
CP	costo de potencia (\$/h)
C_o	concentración del soluto en el influente (mg/L)
C_s	concentración del soluto en la superficie del grano (mg/L)
D_p	coeficiente de difusión porosa (m^2/s)
D_s	coeficiente de difusión superficial (m^2/s)
$EBCT$	tiempo de contacto del lecho vacío (min)
E_e	energía específica (KWh/kg)
F_m	constante de Myers (mg/g) ^{-p}
H_m	constante de Myers (L/g)
K	constante de la ecuación de una isoterma lineal (L/mg)
K_1	constante de adsorción de Adams-Bohart ($m^3/mg\ s$)
k_f	coeficiente de transferencia externa (m/s)
K_F	constante de Freundlich (mg/g)(L/mg) ^{1/n_F}
K_W	constante de la ecuación de Weber (mg/L s ^{1/2})
n_F	exponente de Freundlich
p	constante de Myers
P_M	producción promedio (kg/h)
q	capacidad de adsorción (mg/g)
Q	gasto (L/h)
q_{avg}	concentración media en la superficie del carbón activado (mg/g)
q_e	concentración del soluto al equilibrio en la fase sólida (mg/g)
q_m	capacidad máxima de adsorción (mg/g)
R	distancia radial al centro de un grano de carbón activado (m)
R_p	radio del grano (m)
S_s	superficie externa del carbón activado (m^2)
t	tiempo (s)
t_F	tiempo de operación del filtro (h)
V	volumen de la solución (L)
V_a	volumen de carbón del adsorbedor (m^3)
V_i	volumen de carbón en inventario (m^3)
v	velocidad de paso en la fase fluida (m/h)
v_F	velocidad del filtro (m/h)
V_F	volumen del lecho de carbón (m^3)
V_L	volumen producido (L)
W	masa de carbón activado (g)
z	distancia axial (m)
Z	altura de lecho del carbón activado (m)

ε	índice de vacío
ε_p	índice de vida del adsorbente
ϕR	función de repartición de poro
ρ	masa volumétrica del adsorbente (g/L)
ρ_a	masa volumétrica aparente del carbón activado (g/m ³)
ρ_f	densidad del filtro (kg/m ³)
P_a	presión atmosférica (g/m ³)
Π	presión de apuntalamiento (g/m h)
v	velocidad de salida (m/s)

CA	Carbón activado
CAG	Carbón activado en grano
CAP	Carbón activado en polvo
CF	Coagulación-floculación
CFO	Coagulación-floculación ozonación
COD	Carbón orgánico disuelto
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
FE	Fenton

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	PAGINA
1.1 Generación de lixiviados de rellenos sanitarios	1
1.2 Mecanismo de adsorción propuesto por Weber y Smith. 1987 (reproducido de Durán Moreno A.. 1997)	19
1.3 Frente de adsorción y curva de ruptura de un lecho fijo de carbón activado (Noll y cols., 1992), reproducido de Durán Moreno A.. (1997)	28
1.4 Estructura cristalina de a) grafito y b) carbón activado	37
2.1 Vista general al microscopio electrónico de barrido de las partículas de seis carbones activados en polvo (CAP) de diferente origen y procedencia	48
2.2 Detalles al microscopio electrónico de barrido de las partículas de cuatro carbones activados en polvo (CAP) de origen mineral	49
2.3 Detalles al microscopio electrónico de barrido de las superficies de cuatro carbones activados en polvo (CAP) de origen mineral	50
2.4 Sistema experimental utilizado en las pruebas de adsorción en reactor discontinuo (batch)	51
2.5 Columna experimental utilizada en las pruebas de adsorción en reactor continuo	52
2.6 Trenes de tratamiento de C-F y Fenton aplicados al lixiviado crudo	55
2.7 Tren de tratamiento de ozonación aplicado al lixiviado crudo	57
3.1 Evolución de la capacidad de adsorción de color en función del tiempo, obtenida con el carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación (C-F) y Fenton (FE)	61
3.2 Evolución de la capacidad de adsorción de DQO en función del tiempo, obtenida con el carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación (C-F) y Fenton (FE)	61
3.3 Capacidades de adsorción de color al equilibrio para el lixiviado pretratado por C-F tratado con varios carbones activados	66
3.4 Capacidades de adsorción de DQO al equilibrio para el lixiviado pretratado por C-F tratado con varios carbones activados	66
3.5 Capacidades de adsorción de color al equilibrio para el lixiviado pretratado por FE tratado con varios carbones activados	67
3.6 Capacidades de adsorción de DQO al equilibrio para el lixiviado pretratado por FE tratado con varios carbones activados	68
3.7 Capacidades de adsorción de color al equilibrio para el lixiviado pretratado por C-F + ozonación (CFO) parcial (pH = 5.5) tratado con cuatro carbones activados	73
3.8 Capacidades de adsorción de DQO al equilibrio para el lixiviado pretratado por C-F + ozonación (CFO) parcial (pH = 5.5) tratado con cuatro carbones activados	73
3.9 Capacidades de adsorción de color al equilibrio para el lixiviado pretratado por C-F + ozonación (CFO) total (pH = 8.0) tratado con cuatro carbones activados	74
3.10 Capacidades de adsorción de DQO al equilibrio para el lixiviado pretratado por C-F + ozonación (CFO) total (pH = 8.0) tratado con cuatro carbones activados	74

FIGURA**PAGINA**

3.11 Evolución de la relación (Color final/Color inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por C-F y FE	77
3.12 Evolución de la relación (DQO final/DQO inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por C-F y FE	78
3.13 Evolución de la relación (COD final/COD inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por C-F y FE	78
3.14 Evolución de la relación (Color final/Color inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por CF y CFO a pH=5.5	79
3.15 Evolución de la relación (Color final/Color inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por C-F y CFO a pH = 8.0	80
3.16 Evolución de la relación (DQO final/DQO inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por C-F y CFO a pH = 5.5	80
3.17 Evolución de la relación (DQO final/DQO inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por C-F y CFO a pH = 8.0	81
3.18 Evolución de la relación (Color final/Color inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por CFO a pH = 5.5 y pH = 8.0	82
3.19 Evolución de la relación (DQO final/DQO inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por CFO a pH = 5.5 y pH = 8.0	83
3.20 Evolución de la relación (COD final/COD inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por CFO a pH = 5.5 y pH = 8.0	83
3.21 Estimación de costos para un adsorbente de GAC (Adams et al., 1988)	92
3.22 Costos de inversión-factibilidad para almacenar el carbón	92
3.23 Costos de inversión para el sistema de reactivación	93
3.24 Costos directos de operación del sistema de reactivación	93
3.25 Costos de capital para los sistemas de generación de ozono	96

INDICE DE TABLAS

TABLA	PAGINA
1.1 Remociones obtenidas con diferentes métodos físicos y químicos en el lixiviado de un relleno municipal en fase metanogénica	18
1.2 Constantes para la ecuación de la isoterma de Myers para varias sustancias adsorbidas	22
1.3 Repartición de poros de un carbón activado (Dubinin, 1966)	38
1.4 Clasificación de las funciones ácidas de superficie de carbón activado propuesta por Boehm (reproducido de Durán Moreno A., 1997)	39
2.1 Características fisicoquímicas del lixiviado del influente de la planta de Bordo Poniente antes de aplicar pretratamientos	45
2.2 Características de los carbones activados utilizados en las pruebas de adsorción	46
2.3 Técnicas analíticas, métodos y equipo utilizado	59
3.1 Características fisicoquímicas de los influentes y efluentes obtenidos de los pretratamientos de C-F y FE aplicados al proceso de adsorción en reactor batch	62
3.2 Constantes de los modelos de adsorción de Freundlich para la remoción de color, para los lixiviados pretratados por C-F y FE en reactor batch	64
3.3 Constantes de los modelos de adsorción de Freundlich para la remoción de DQO, para los lixiviados pretratados por C-F y FE en reactor batch	65
3.4 Características fisicoquímicas de los influentes y efluentes obtenidos del pretratamiento de ozonación aplicado al proceso de adsorción	69
3.5 Constantes de los modelos de adsorción de Freundlich para la remoción de color, para los lixiviados pretratados por C-F + O ₃ en reactor batch	70
3.6 Constantes de los modelos de adsorción de Freundlich para la remoción de DQO, para los lixiviados pretratados por C-F + O ₃ en reactor batch	71
3.7 Características fisicoquímicas de los influentes y efluentes obtenidos de los pretratamientos de C-F y FE aplicados al proceso de adsorción en reactor continuo	76
3.8 Valores de SST a la salida de cada etapa del tren de tratamiento 1: C-F + adsorción con carbón activado	87
3.9 Costos de inversión para el sistema de oxidación con peróxido de hidrógeno (Información proporcionada por la Dirección General de Servicios Urbanos (DGSU))	89
3.10 Costos de operación para el sistema de oxidación con peróxido de hidrógeno (Información proporcionada por la Dirección General de Servicios Urbanos (DGSU))	89
3.11 Costos anuales totales para el sistema de oxidación con peróxido de hidrógeno	89
3.12 Costos de capital para el sistema de adsorción con carbón activado	91
3.13 Costos de operación para el sistema de adsorción con carbón activado	95
3.14 Costos de capital para generación de ozono	99
3.15 Parámetros utilizados en el sistema de ozonación	99
3.16 Costos de mantenimiento y operación para el sistema de ozonación	100
3.17 Costos anuales totales para los tres sistemas de tratamiento: oxidación con peróxido de hidrógeno, adsorción con carbón activado y ozonación + adsorción	100

TABLA**PAGINA**

A.1	Matriz de datos codificados para el diseño 2^4 para determinar las condiciones óptimas del método Fenton	115
A.2	Datos experimentales para el diseño 2^4 para determinar las condiciones óptimas del método Fenton	116
B.1	Matriz de datos codificados para el color y DQO en el diseño 2^4 para determinar las condiciones óptimas del método de ozonación	117
B.2	Datos experimentales para el color en el diseño 2^4 para determinar las condiciones óptimas del método de ozonación	118
B.3	Datos experimentales para la DQO en el diseño 2^4 para determinar las condiciones óptimas del método de ozonación	118
C.1	Efluentes de adsorción de color obtenidos con el lixiviado pretratado por C-F con varios carbones activados	120
C.2	Efluentes de adsorción de DQO obtenidos con el lixiviado pretratado por C-F con varios carbones activados	120
C.3	Efluentes de adsorción de color obtenidos con el lixiviado pretratado por Fenton con varios carbones activados	120
C.4	Efluentes de adsorción de DQO obtenidos con el lixiviado pretratado por Fenton con varios carbones activados	121
C.5	Efluentes de adsorción de color obtenidos con el lixiviado pretratado por C-F + ozonación parcial (pH =5.5) con varios carbones activados	121
C.6	Efluentes de adsorción de DQO obtenidos con el lixiviado pretratado por C-F + ozonación parcial (pH =5.5) con varios carbones activados	121
C.7	Efluentes de adsorción de color obtenidos con el lixiviado pretratado por C-F + ozonación parcial (pH = 8.0) con varios carbones activados	122
C.8	Efluentes de adsorción de DQO obtenidos con el lixiviado pretratado por C-F + ozonación parcial (pH =5.5) con varios carbones activados	122

INTRODUCCION

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, en la ciudad de México se generan alrededor de 15.000 toneladas de basura diariamente. Esta basura se dispone a cielo abierto y en los distintos rellenos sanitarios con los que cuenta la ciudad. La mayoría de estos rellenos sanitarios están mal diseñados y, algunos no cuentan con los aditamentos necesarios para evitar que los lixiviados que se generan en los mismos se puedan infiltrar a través del manto freático. Estos lixiviados contienen compuestos altamente contaminantes, por lo que si logran infiltrar, con el tiempo pueden contaminar las aguas del manto, lo cual pondría en riesgo la salud de la población. Por todo lo anterior, es de suma importancia la colección y el tratamiento adecuado de dichos lixiviados.

La mayoría de los rellenos sanitarios que cuentan con plantas de tratamiento para depurar los lixiviados, generalmente utilizan los procesos biológicos, los cuales son aplicables a lixiviados jóvenes. Estos lixiviados generalmente presentan relaciones de DBO_5/DQO de 0.4 – 0.5 o más altas (Chian y Dewalle, 1976; Ehrig, 1984; Harrington y Maris, 1986). Los tratamientos fisicoquímicos se aplican a lixiviados viejos o estabilizados. Estos lixiviados presentan una relación de DBO_5/DQO generalmente de 0.1 (Ehrig, 1984). Sin embargo, los tratamientos fisicoquímicos han sido poco aplicados en México. Dentro de este grupo de procesos, la adsorción con carbón activado presenta una gran capacidad para remover los compuestos contaminantes en los lixiviados, aunque sobre este tema no existe mucha información en nuestro país.

Con base en lo expuesto, el objetivo de este trabajo es evaluar a nivel laboratorio la factibilidad técnica-económica de la aplicación del proceso de adsorción como etapa de pulimento en los lixiviados estabilizados de la Planta de Tratamiento de Bordo Poniente. Los alcances del estudio comprenden:

- a) La determinación de la eficiencia de los tres pretratamientos fisicoquímicos aplicados (C-F + sedimentación + filtración; Oxidación con Fenton + sedimentación + filtración y C-F + sedimentación + filtración + ozonación) al proceso de adsorción de lixiviados estabilizados.

Se evaluará en particular la influencia de una oxidación (con ozono) para aumentar la eficiencia de la adsorción.

- b) La determinación de la influencia de nueve fuentes diferentes de carbón activado aplicados sobre los efluentes de los tres pretratamientos fisicoquímicos para evaluar la eficiencia de adsorción de compuestos presentes en lixiviados estabilizados.

- c) La elaboración de un cuadro comparativo de tipo económico de los trenes fisicoquímicos estudiados, dos de los cuales integran al proceso de adsorción como etapa de pulimento y el tercero un caso real (la Planta de Tratamiento de lixiviados de Bordo Poniente) para determinar la factibilidad económica de sustituir el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por carbón activado.

Este trabajo se constituye de tres capítulos. En el capítulo 1 se presenta una revisión bibliográfica relacionada con los lixiviados producidos en rellenos sanitarios y con los procesos que se aplican para su tratamiento. Se hace énfasis en el proceso de adsorción, presentando conceptos básicos sobre su mecanismo de acción y los factores que no influyen.

Con base en la información bibliográfica, en el capítulo 2 se plantea la metodología experimental aplicada en el estudio. Este capítulo también describe los materiales, sistemas y técnicas experimentales y analíticas empleadas.

En el capítulo 3, se presentan y analizan los resultados experimentales obtenidos y se realiza un estudio económico comparativo de dos trenes de tratamiento y de un caso real.

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos se elaboran las conclusiones y recomendaciones de este trabajo.

CAPÍTULO 1

REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

1. REVISION BIBLIOGRAFICA

1.1 GENERALIDADES DE LOS LIXIVIADOS DE RELLENOS SANITARIOS

1.1.1 Definición

Los rellenos sanitarios 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 día de trabajo (J.L. Rodríguez, *et. al.*, 1997).

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 sólidos 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).

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 se caracterizan por ser corrientes líquidas altamente contaminantes que contienen una gran cantidad de materiales suspendidos y materia orgánica (figura 1.1).

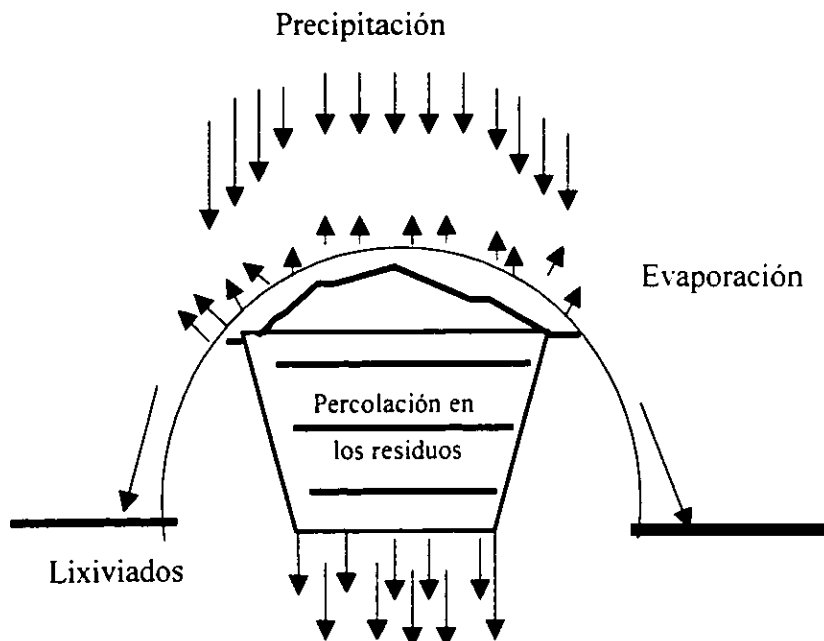


Figura 1.1 Generación de lixiviados de rellenos sanitarios.

Durante el proceso de percolación del agua se llevan a cabo fenómenos físicos y químicos que solubilizan algunas de las sustancias químicas presentes en los residuos sólidos (Imai *et. al.*, 1995).

En los rellenos sanitarios se lleva a cabo una impermeabilización del sitio, empleando materiales de baja permeabilidad o membranas sintéticas y mediante la instalación de sistemas de colección en el fondo del relleno. De esta manera, se evita por una parte la migración de las corrientes de lixiviados y por otra se tiene la opción de someterlas a un tratamiento que permita minimizar su grado de contaminación.

Los lixiviados tienen un mayor potencial contaminante que las aguas residuales y que muchos de los residuos industriales. La variación de la calidad del lixiviado depende de una serie de factores tales como el tipo de residuos, espesor de las capas de residuos, edad del relleno, cantidad de agua que percola y diseño y explotación del relleno, entre otros.

La edad del relleno y por ende, el grado de estabilización de los residuos tiene un efecto significativo en la composición del lixiviado. Estudios realizados (Chian y DeWalle, 1976, 1977) han comprobado la reducción con el tiempo de la concentración en materia orgánica de los lixiviados, medidas como DQO, DBO y COT. De la misma forma, otros contaminantes orgánicos e inorgánicos siguieron la misma tendencia, disminuyendo su concentración con el paso del tiempo.

1.1.2 Tipos de lixiviados

Las características de los lixiviados cambian con el tiempo. Los lixiviados pueden ser clasificados por su edad o tiempo de residencia en el relleno como jóvenes o viejos. Conforme el relleno se hace más viejo, hay un cambio de un periodo aerobio relativamente corto a un periodo más largo de descomposición anaerobia, el cual tiene dos subfases distintas: una fase ácida, seguida de una fase metanogénica.

Los lixiviados de la fase ácida, lixiviados "jóvenes" se caracterizan por presentar altos valores de contaminantes orgánicos, generalmente las concentraciones de DQO son mayores a 5,000mg/L, y una concentración baja de nitrógeno menor a los 400 mg N/L (Bigot *et. al.*, 1994). Una gran porción de la materia orgánica consiste principalmente de ácidos grasos volátiles, productos intermedios de la degradación anaerobia que toma lugar en el relleno. Esos ácidos orgánicos de bajo peso molecular ($PM < 120$) constituyen la mayoría de la materia orgánica de los lixiviados con valores alcanzando hasta el 95 % del COT de los lixiviados (Diamadopoulos, 1994). La relación de DBO_5/DQO para estos lixiviados es usualmente de 0.4- 0.5 o más alta (Chian y Dewalle, 1976; Ehrig, 1984; Harrington y Maris, 1986). La alta concentración de ácidos grasos volátiles también resulta en valores de pH tan bajos como 4 (Stanforth *et. al.*, 1979). Este ambiente ácido promueve el incremento en las concentraciones de metales pesados en los lixiviados (Johansen y Carlson, 1976; Harmsen, 1983; Ehrig, 1984).

Para este tipo de lixiviados los tratamientos biológicos (aerobio y anaerobio) son eficientes para reducir el alto contenido orgánico fácilmente degradable (Diamadopoulos, 1994; Amokrane *et al.* 1997).

En la fase metanogénica del periodo de descomposición anaerobia, las bacterias formadoras de metano degradan los ácidos grasos volátiles y reducen la carga orgánica de los lixiviados. El carbón orgánico que permanece después de esta degradación se debe principalmente a las sustancias con alto peso molecular (Milot *et al.*, 1987). Estas sustancias son menos susceptibles a una degradación microbiana (biológica) y tienden a permanecer en los lixiviados. En esta etapa, el lixiviado se encuentra químicamente estabilizado y es denominado "lixiviado viejo". Los orgánicos no biodegradables remanentes pueden ser removidos utilizando los tratamientos fisicoquímicos (Diamadopoulos, 1994).

Durante esta segunda fase, la DBO disminuye más rápidamente que el COD (los lixiviados contienen una baja fracción orgánica biodegradable), así que la relación DBO₅/DQO disminuye generalmente a un valor de 0.1 (Ehrig, 1984). La disminución en la concentración de los ácidos orgánicos volátiles causa un aumento en el valor del pH hasta 7 o más (Stanforth *et al.*, 1979). Los lixiviados "viejos" son contaminados por amonio con concentraciones mayores de 400 mg N/L (Bigot *et al.*, 1994).

Debido a que los lixiviados son considerados altamente contaminantes, en los que es posible encontrar 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 importante de contaminación si logran migrar a diferentes fuentes hidrológicas, aire o suelos.

1.1.3 Métodos 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 (Keenan *et al.*, 1983; Robinson y Grantham, 1988; Ehrig, 1989; Barry *et al.*, 1990; J.L. Rodríguez *et al.*, 1997). Las variaciones de las características del lixiviado determinan el diseño y la dificultad del sistema de tratamiento. La selección del sistema de tratamiento depende de la composición química del lixiviado, de la calidad y disposición final del efluente tratado.

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).

a. Tratamientos Biológicos

Como en el caso de las aguas residuales, los procesos biológicos son considerados como uno de los tratamientos más eficientes para la remoción de materia orgánica presente en lixiviados jóvenes (Diamadopoulos, 1994; Amokrane, 1997).

El objetivo del tratamiento biológico es coagular y remover los sólidos coloidales no sedimentables y estabilizar la materia orgánica.

Las principales aplicaciones de estos tratamientos son:

- (1) La remoción de materia orgánica carbonácea, usualmente medida como demanda bioquímica de oxígeno (DBO), carbón orgánico total (COT) o demanda química de oxígeno (DQO).
- (2) Nitrificación
- (3) Desnitrificación
- (4) Remoción de fósforo
- (5) Estabilización de los residuos

Para lixiviados con relaciones DBO/DQO >0.4 la mejor opción para su tratamiento son los procesos biológicos (aerobios y anaerobios).

a.1 Procesos aerobios

Los tratamientos biológicos aerobios son procesos que se llevan a cabo en presencia de oxígeno. Dentro de estos procesos se incluyen: las lagunas facultativas, lagunas aireadas, lodos activados, biodiscos y filtros percoladores. Todos ellos funcionan bajo el mismo principio, microorganismos que actúan sobre la materia orgánica en presencia de oxígeno y se diferencian entre sí por la forma en que los microorganismos están dispuestos, ya sea en suspensión o fijos a un medio.

Lagunas aireadas

Las lagunas aireadas, algunas veces llamadas “estanques aireados” son dársenas de tierra que requieren espacios muy amplios para su instalación. Estos procesos son fáciles de operar y manejar y son básicamente parecidos al proceso de lodos activados, excepto que no maneja recirculación de lodos y el oxígeno requerido por el proceso es suministrado por aireadores de superficie o de difusión.

En el caso de lixiviados concentrados (DQO = 57.900 mg/L), se ha encontrado que, utilizando estos sistemas se alcanzan remociones de materia orgánica entre 93 y 97 %, sin pretratamiento, con tiempos de retención de 7 hasta 86 días, manejando cargas orgánicas de 0.244 a 1.65 kg/m³/d (Chian y DeWalle, 1977). También fueron reportadas reducciones en la concentración de metales pesados por encima del 99 % para el caso de hierro, zinc y calcio, aunque para el caso de magnesio, sodio y potasio, las remociones fueron limitadas, obteniendo valores de 76, 24 y 17 % respectivamente.

Lodos activados

El proceso de lodos activados consta de un tanque de aireación y de un sedimentador secundario. En este proceso, un residuo se estabiliza biológicamente en el reactor bajo condiciones aerobias. El ambiente aerobio se logra mediante el uso de difusores o aireadores mecánicos. Al contenido del reactor se le denomina licor mezclado.

Una vez que el residuo ha sido tratado en el reactor, la masa biológica resultante se separa del líquido en un tanque de sedimentación. Parte de los sólidos biológicos sedimentados son recirculados al reactor, lo cual es característico de este proceso. La masa restante es eliminada o purgada con el objeto de mantener la concentración de microorganismos en el reactor y evitar que el sistema se colapse.

El proceso de lodos activados ofrece grandes garantías en la mayoría de los casos en el tratamiento de lixiviados. La eficiencia en la eliminación de la DBO y DQO varía entre un 90 y 99 %, la reducción de metales varía entre un 80-99 %. Los rangos de operación son: concentración de SSV entre 5,000-10,000 mg/L; tiempo de retención hidráulica de 1-10 días; tiempo de retención de sólidos de 15-60 días y necesidades de nutrientes $DBO_5:N:P = 100:3.2:0.5$ (Lu, 1984).

Los problemas que se presentan en este proceso son: la producción de espuma; la actividad biológica se ve afectada debido a un déficit de nutrientes, los metales y otros componentes del lixiviado inhiben la actividad biológica, como consecuencia es necesario ampliar el tiempo necesario para la bioestabilización; generación excesiva de lodos (0.6 kg de lodo seco/kg de DBO_5 removido) y bajas eficiencias durante los periodos de invierno (J.L. Rodríguez, 1997).

Además de la reducción de DBO_5 es importante considerar la nitrificación del amonio, debido a que los niveles de nitrógeno en el lixiviado aumentan con la edad del relleno sanitario. Otro aspecto que se debe considerar es el incremento de pH por efecto de la aireación, ya que esto favorece la forma libre del amoníaco lo cual puede provocar efectos inhibitorios en las bacterias nitrificantes.

Filtros percoladores

El concepto de filtro percolador nació del uso de los filtros de contacto, que eran estanques impermeables rellenos con piedra machacada.

Los filtros percoladores constan de un lecho compuesto de un medio altamente permeable al que se adhieren los microorganismos y a través del cual se filtra el agua residual. El medio filtrante consiste de roca o una variedad de materiales plásticos empacados. Los filtros son construídos con un sistema para colectar el agua residual tratada y algunos sólidos biológicos que fueron desechados por el medio. El líquido colectado es pasado a un tanque de sedimentación donde los sólidos son separados del agua tratada. En la práctica, una porción del líquido colectado es reciclado para diluir la fuerza del agua residual entrante y mantener el lodo biológico en una condición húmeda (Metcalf y Eddy, 1991).

El tratamiento de lixiviados con alto contenido de compuestos orgánicos (lixiviados jóvenes) por filtros percoladores puede presentar algunas limitaciones: incrustación del filtro por la formación de precipitados y una reducción parcial de la actividad biológica. Similarmente, puede presentarse la obstrucción del sistema por el desarrollo de la biomasa. (Robinson y Maris, 1979; Stegmann y Ehrig, 1980).

A pesar de esos problemas potenciales, si hay suficiente suministro de fósforo y nitrógeno, pueden obtenerse efluentes con valores de DBO ≤ 25 mg/L (Stegmann y Ehrig, 1980).

El filtro percolador es un sistema que consume poca energía, sin embargo, también presenta limitaciones ya que hay que garantizar el suministro correcto de oxígeno.

Reactores de secuencia discontinua (SBR)

El sistema SBR (Sequencing Batch Reactor) es idéntico al sistema de lodos activados, en ambos se llevan a cabo la aireación y la sedimentación. Sin embargo, hay una importante diferencia. En plantas convencionales, los procesos se llevan a cabo simultáneamente en tanques separados, mientras que en la operación con el SBR los procesos se llevan a cabo secuencialmente en el mismo tanque y consta de cinco pasos (Metcalf y Eddy, 1991):

- 1) Llenado: El propósito de esta operación es adicionar sustrato al reactor. Este proceso permite que el nivel del líquido en el reactor aumente del 25 % de capacidad (después del paro) al 100 %. Si es controlado por el tiempo, este proceso normalmente tarda 25 % del tiempo del ciclo de llenado.
- 2) Reacción (aereación): En este paso se completan las reacciones que fueron iniciadas durante el llenado. Típicamente, la reacción toma arriba del 35 % del tiempo del ciclo total.
- 3) Asentamiento (sedimentación): Este paso permite la separación de sólidos, proporcionando un sobrenadante clarificado.
- 4) Vaciado: El propósito del vaciado es remover el sobrenadante clarificado fuera del reactor. El tiempo dedicado al vaciado puede variar entre 5 a 30 % del tiempo del ciclo total (15 minutos a 2 horas), con un período típico de vaciado de 45 minutos.
- 5) Paro: El propósito de este paso es proporcionar tiempo para que un reactor complete su ciclo de llenado.

El lodo es otro aspecto importante en el sistema SBR que afecta grandemente su desarrollo. Normalmente, el lodo se produce durante las fases de sedimentación o de paro. Una característica del sistema SBR es que no necesita un sistema de recirculación de lodos. Debido a que los procesos de aireación y sedimentación ocurren en el mismo tanque, el lodo no se pierde en el paso de reacción y, no tiene que ser recirculado del sedimentador para mantener el contenido de lodos en el tanque de reacción. Algunas modificaciones del proceso SBR incluyen modos de operación de flujo continuo (Metcalf y Eddy, 1991).

Este sistema ha demostrado ser efectivo para estabilizar lixiviados; además se obtienen buenas remociones de DQO (92%) y DBO (97%) bajo condiciones de temperatura entre los 5 y 10 °C, con la respectiva adición de fosfatos y tiempos de retención de sólidos de 20 días (Robinson, 1980). Similares reducciones de COT (85-95 %) han sido también reportadas utilizando este sistema (Irvine *et. al.*, 1984).

Biodiscos (RBC)

La unidad RBC (Rotating Biological Contactors) es un proceso de película fija en el que la biomasa se acumula sobre la superficie de discos rotatorios. La rotación de los discos hace que entre en contacto la biomasa con el material orgánico en el agua residual y con la atmósfera para adsorción de oxígeno. La rotación de los discos permite la transferencia de oxígeno y mantiene la biomasa en condiciones aerobias.

En los Estados Unidos y Canadá, el 70 % de los sistemas RBC instalados, son usados únicamente para la remoción de DBO, el 25 % para la remoción de DBO y nitrificación y el 5 % restante, para nitrificación de efluentes secundarios (EPA 1984, a, b, c).

El proceso por medio de biodiscos ofrece varias ventajas sobre el proceso de lodos activados, específicamente cuando se trata de lixiviados viejos. La principal ventaja es su operación y mantenimiento que son relativamente fáciles. Por otra parte, el bombeo, la aireación, el lavado y la recirculación de lodos no son requeridos.

Lugowski (1989) comparó el rendimiento entre dos procesos: lodos activados y un sistema RBC, aplicado al tratamiento de lixiviados. Los estudios indicaron que los rendimientos de eliminación de DBO₅ en el RBC eran del 95-97 % y de DQO del 80-90 %. Los sistemas de lodos activados presentaron rendimientos inferiores. La adición de un sistema RBC a la salida de los lodos activados condujo a mayores eliminaciones y a una nitrificación del orden del 98-99 %. Una combinación de tratamiento biológico (lodos activados seguido de un sistema RBC), seguida de un tratamiento físicoquímico es necesario para obtener un efluente de buena calidad. El sistema RBC nitrifica de forma eficaz el amoníaco, pero la reducción de la DQO y la DBO es menor (Fillos, 1990).

a.2 Procesos anaerobios

Los procesos anaerobios son procesos de tratamiento biológico que suponen la descomposición de la materia orgánica y/o inorgánica en ausencia de oxígeno. En un relleno sanitario, la actividad biológica anaerobia es un proceso de degradación natural.

En el tratamiento anaerobio de aguas residuales, los microorganismos causantes de la descomposición de la materia orgánica se dividen en dos grupos. El primer grupo (compuesto de bacterias facultativas y anaerobias, denominadas "bacterias formadoras de ácidos") hidroliza y fermenta compuestos orgánicos complejos a ácidos más simples, principalmente ácido acético y propiónico. El segundo grupo (compuesto por bacterias anaerobias estrictas denominadas "bacterias formadoras de metano") convierte los ácidos orgánicos formados por el primer grupo en gas metano y bióxido de carbono, dando como resultado la estabilización del residuo. Las bacterias formadoras de metano tienen tasas de crecimiento muy lentas y, por ello, su metabolismo se considera como limitante del tratamiento anaerobio de un residuo orgánico.

Debido a la escasa producción de microorganismos en un tratamiento anaerobio, la necesidad de nutrientes biológicos, tales como nitrógeno y fósforo es baja.

Los procesos anaerobios se han utilizado en el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios. Estos procesos presentan grandes ventajas respecto al tratamiento aerobio. Algunas de las ventajas son: menor producción de lodos; mayor estabilización de los compuestos orgánicos y utilización del metano producido como elemento energético. Por otro lado, los lodos procedentes de procesos aerobios tienen que ser digeridos por lo general anaeróbicamente, o deshidratados e incinerados, debido a la gran proporción de materia orgánica celular. Se ha demostrado que utilizando los procesos anaerobios, la DBO₅ puede alcanzar reducciones alrededor del 90-99 % (Boyle y Ham, 1974; Pohland, 1975; Chian y Dewalle, 1977).

Foree y Reid (1973) determinan las relaciones DQO/COT y DBO/DQO de los efluentes de tratamientos anaerobios de lixiviados y los comparan con las relaciones de lixiviados de rellenos de diferentes edades. Estos resultados indican que el efluente de un proceso de tratamiento anaerobio es comparable al de un lixiviado de un relleno de mediana edad (alrededor de 15 años). Estos resultados indican claramente que una parte de la materia orgánica biodegradable se elimina en el propio relleno, como proceso de degradación natural. Esta es la razón por la que los sistemas biológicos de tratamiento y, en particular, un proceso de digestión anaerobia son moderadamente eficaces para reducir la materia orgánica residual presente en el lixiviado.

McClinton (1990) realizó estudios con lixiviados de un relleno viejo con altas cantidades de materia orgánica, refractaria a los tratamientos, utilizando diversos procesos. El filtro anaerobio resultó ineficaz para reducir la DQO.

Schafer (1986) llevó a cabo experimentos con un lixiviado altamente cargado (DBO=38,000 mg/L y DQO=60,000 mg/L) utilizando un reactor de película fija de flujo ascendente, obteniendo reducciones de hasta un 95 % de DBO y SST. La eliminación de metales pesados, específicamente cobre, plomo y zinc, fue de 88, 84 y 83 % respectivamente.

Desafortunadamente, el tratamiento con sistemas anaerobios puede sufrir problemas de operación por precipitación de metales y acumulación de lodos. Chian y DeWalle (1977) comprueban también que se producen taponamientos en el reactor.

b. Tratamientos Fisicoquímicos

Conforme el relleno sanitario se estabiliza, la proporción de compuestos orgánicos biodegradables en el lixiviado disminuye. Este fenómeno hace que la efectividad de los procesos biológicos se vea disminuida, es entonces cuando los métodos físicos y químicos empiezan a adquirir mayor importancia dentro de los procesos de tratamiento de lixiviados. Estos tratamientos son particularmente útiles para tratar lixiviados de rellenos sanitarios viejos o estabilizados con un bajo contenido de materia orgánica biodegradable o para tratar lixiviados estabilizados después de procesos biológicos de tratamiento tanto aerobios como anaerobios (Chian y DeWalle, 1977; Keenan *et. al.*, 1983; Diamadopoulos, 1994).

Los métodos comúnmente usados incluyen desde la adición de compuestos químicos para precipitar, coagular u oxidar fracciones orgánicas e inorgánicas; la adsorción en carbón activado o

resinas de intercambio iónico: hasta la aplicación de los procesos de membrana como la ósmosis inversa y la ultrafiltración (Enzminger *et. al.*, 1987; Lisk, 1991).

Precipitación química

La precipitación química involucra la adición de productos químicos (como cal, aluminio, sales de fierro y polímeros orgánicos), para alterar el estado físico de los sólidos disueltos y suspendidos y para facilitar su remoción por sedimentación. En algunos casos la alteración es ligera, y la remoción es efectuada a través de un precipitado voluminoso, el cual consiste principalmente del mismo coagulante (Metcalf y Eddy, 1991).

Otro resultado de la adición de productos químicos es un incremento neto en los constituyentes disueltos en el agua residual, lo cual es una de las desventajas de este tratamiento. Los procesos químicos, en conjunción con varias operaciones físicas, han sido desarrollados para el completo tratamiento secundario de aguas residuales no tratadas, incluyendo la remoción de nitrógeno, fósforo ó ambas (Culp, 1967; U.S. EPA, 1973). Otros procesos químicos han sido también desarrollados para remover fósforo por precipitación química y son diseñados para ser usados en conjunción con los tratamientos biológicos. La adición de los productos químicos para la remoción de fósforo remueve varios iones inorgánicos, principalmente algunos metales pesados. Cuando es usada la precipitación química, no es posible llevar a cabo la digestión anaerobia para estabilización de los lodos por la toxicidad de los metales pesados precipitados.

El grado de clarificación obtenido depende de la cantidad de productos químicos usados y del cuidado con el cual es controlado el proceso. Es posible obtener por precipitación química un efluente claro, sustancialmente libre de materia en suspensión o en estado coloidal.

Otra de las desventajas de la precipitación química es la gran cantidad de lodos que se generan y los cuales requieren tratamiento. Estos residuos pueden contener compuestos tóxicos que pueden ser difíciles de tratar y de disponer.

Algunos experimentos han demostrado que el tratamiento de lixiviados por precipitación química logra buenas remociones (90 %) de algunas especies orgánicas de alto peso molecular, como los metales pesados y, 70-90 % de remoción de color, turbiedad y sólidos suspendidos; aunque se obtienen bajas remociones (20-40 %) de DQO (Senior y Shibani, 1990; Amokrane *et. al.*, 1997).

Adsorción con carbón activado

La adsorción con carbón es un método de tratamiento avanzado para la remoción de compuestos orgánicos refractarios y cantidades residuales de compuestos inorgánicos tales como nitrógeno, sulfuros y metales pesados. Medios filtrantes granulares son comúnmente usados para remover los orgánicos solubles asociados con los sólidos suspendidos presentes en efluentes secundarios. Altas concentraciones de sólidos suspendidos en el influente se depositarán en los gránulos del carbón dando como resultado pérdidas de presión y de la capacidad de adsorción. Si la remoción de orgánicos solubles no se mantiene en un alto nivel, puede ser requerida la regeneración del carbón.

El tratamiento de lixiviados jóvenes mediante este proceso, generalmente proporciona bajos rendimientos en la remoción de COT debido a la poca afinidad del carbón por los ácidos grasos volátiles. Por el contrario, ha demostrado ser un método efectivo en el caso de compuestos orgánicos poco biodegradables, solventes, plaguicidas, ácidos húmicos y compuestos relacionados. La adsorción con carbón permite remover entre el 50- 70 % de la DQO y de nitrógeno amoniacal (Senior y Shibani, 1990; Amokrane *et. al.*, 1997); además de remover color y compuestos refractarios. De esta manera es posible obtener en los efluentes valores de DQO entre 0 y 100 mg/L (McBean, 1995).

Coagulación-floculación

En el tratamiento de aguas residuales con frecuencia es tal la concentración de materia en suspensión, que puede conseguirse una floculación mediante simple agitación. Con el fin de favorecer la eliminación de la contaminación coloidal, puede introducirse un coagulante.

El propósito de la floculación es formar agregados o flóculos de la materia finamente dividida. La floculación del agua residual mediante aire o agitación mecánica se debe considerar cuando se pretenda aumentar la eliminación de sólidos suspendidos y la DBO en los tanques de sedimentación primaria.

En la coagulación se dan tres fenómenos: El primero es la neutralización de las cargas negativas de las impurezas con el ión coagulante; el segundo es la reacción del coagulante y la formación de flóculos de óxido hidratado coloidal con carga positiva, los cuales atraen las impurezas coloidales de carga negativa; y el tercero es la adsorción superficial de impurezas por los flóculos.

Posteriormente, los flóculos aumentan su tamaño por simple contacto favorecido por una serie de choques sucesivos.

Los coagulantes más comúnmente usados son el sulfato de aluminio, el sulfato ferroso, el cloruro férrico y el clorosulfato férrico (Thornton and Blanc, 1973; Ho *et. al.*, 1974; Keenan *et. al.*, 1983; Stegmann y Ehrig, 1980; Ehrig, 1984).

Las sales de hierro son más efectivas que las de aluminio. El porcentaje de remoción de DQO y COT obtenido por coagulación-floculación es generalmente del 10-25 % en lixiviados jóvenes, pero los porcentajes son más altos (50-65 %) en lixiviados estabilizados o pretratados biológicamente (Amokrane *et. al.*, 1997).

Volatilización con aire (Air Stripping)

El nitrógeno amoniacal puede ser removido por volatilización de amonio gaseoso. El proceso es simple pero tiene serios inconvenientes que lo hacen caro en cuanto a operación y mantenimiento. La velocidad de transferencia de amonio es aumentada por conversión del amonio a la forma gaseosa a un alto pH, usualmente en el rango de 10.5 a 11.5, por adición de cal. Debido a los altos costos de operación y mantenimiento, este método está limitada a casos especiales.

En muchos casos donde ha sido aplicada la volatilización con aire se han desarrollado varios problemas tales como incrustación de carbonato de calcio dentro de la torre y líneas de alimentación y remoción pobre durante la operación en época de frío.

La cantidad y naturaleza del carbonato de calcio varía con las características del agua y las condiciones ambientales locales. Conforme la temperatura disminuye, la cantidad del aire requerido aumenta significativamente para el mismo grado de remoción, por lo que su eficiencia se ve disminuida a bajas temperaturas (0 - 5°C).

En un estudio realizado (Diamadopoulos, 1994), se probaron varios métodos fisicoquímicos (coagulación, adsorción con carbón activado en polvo y volatilización con aire) a un lixiviado estabilizado. Los resultados mostraron que aún después del tratamiento combinado la DQO remanente apenas quedó abajo de 300 mg/L. La volatilización con aire fue eficiente (remoción de amonio del 95 %) a un pH de 11.5, aunque las cinéticas fueron muy lentas (24h).

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. El material de intercambio más comúnmente utilizado son las resinas sintéticas por su durabilidad. El proceso puede ser operado en modo discontinuo o continuo.

En el proceso en modo discontinuo, la resina se agita con el agua a tratar en un reactor hasta que se completa la reacción. La resina agotada es removida y subsecuentemente regenerada y reutilizada. En el proceso en modo continuo, el material de intercambio es empacado en una columna, el agua a ser tratada entra por la parte superior de la columna, pasa a través de la resina y sale por la parte inferior de la columna. Cuando la capacidad de la resina se agota, la columna es retrolavada para remover los sólidos atrapados y de este modo la resina es regenerada.

La remoción de materia orgánica por intercambio iónico depende de los compuestos que la integran y de la resina que está siendo utilizada en el proceso. En el caso de 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. Los iones más difíciles de remover son K^+ , Na^+ , Ca^{++} y Mg^{++} .

Bajo condiciones de equilibrio y en un proceso por lotes, se ha logrado remover hasta un 95 % de dichos iones en el tratamiento de lixiviados. Cuando en el influente se tienen concentraciones < 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 > 1500 mg/L (McBean, 1995).

El carbón activado en combinación con resinas sintéticas de intercambio iónico puede ser efectivo para remover orgánicos refractarios y residuales inorgánicos en lixiviados (Robinson y Maris, 1979).

Oxidación química

La oxidación química es un proceso de tratamiento avanzado que puede ser usada para varios propósitos: remover amonio, reducir la concentración de compuestos orgánicos de alto peso molecular y reducir el contenido de bacterias y virus.

Este proceso involucra agentes oxidantes tales como: cloro (Cl_2), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), permanganato de potasio (KMnO_4) y ozono (O_3).

Estos agentes además de precipitar metales, remueven algunos compuestos orgánicos de alto peso molecular, característicos de lixiviados de rellenos sanitarios estabilizados, donde la relación $\text{DBO}/\text{DQO} < 0.1$ (McBean, *et. al.*, 1995). El porcentaje de remoción de DQO mediante oxidación química es generalmente del orden de 20 - 50 % (Amokrane *et. al.*, 1997).

Este proceso ha sido ampliamente aplicado en el tratamiento de las aguas residuales con la intención de aumentar la biodegradabilidad de los compuestos recalcitrantes (Scott y Ollis, 1995). En el caso de lixiviados ha sido muy poco estudiado y se ha manejado como un proceso único de tratamiento, empleándose altas concentraciones de oxidantes (Ho, *et. al.* 1974). Actualmente, la tendencia es aplicar este método en combinación con los métodos físicos o biológicos, ya que muchos de estos compuestos pueden ser oxidados hasta CO_2 , o bien a productos secundarios susceptibles de una degradación biológica (Loizidou *et. al.*, 1993).

La ozonación es una de las tecnologías de oxidación aplicada con gran éxito en el tratamiento de agua potable y residual industrial. Los subproductos de este proceso son CO_2 , H_2O o simples moléculas que son posibles de remover mediante un proceso de biodegradación aerobia. La ventaja es que no hay que almacenar el ozono, ya que se dispone de generadores para producir el ozono in situ (Nelson, 1995).

La integración del ozono con otros agentes oxidantes (H_2O_2 , UV, KMnO_4 , etc.) en los procesos de tratamiento de agua en combinación con los procesos biológicos ha sido ampliamente revisada, no siendo así, para el caso de lixiviados (Scott y Ollis, 1995).

Procesos de membrana

Hoy en día las nuevas legislaciones de Alemania impiden la descarga de los lixiviados a los drenajes municipales, ya que mediante la aplicación de los tratamientos biológicos convencionales o la combinación de éstos con el proceso de adsorción con carbón activado y la oxidación química, solo se logra una degradación parcial de los contaminantes, sin lograr una purificación de las corrientes. Por lo que no se elimina el impacto negativo de los lixiviados al medio ambiente (Thomas, 1996).

La microfiltración, ultrafiltración y la ósmosis inversa son procesos de membrana aplicados al tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios (Chian y DeWalle, 1976; Syzdek y Ahlert, 1984; Slater *et. al.*, 1983b; Krug y McDougall, 1988; Bilstad y Madland, 1992). 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 la recarga de acuíferos.

- **ósmosis inversa**

La ósmosis inversa es un proceso de tratamiento avanzado en el cual el agua es separada de las sales disueltas en solución por filtración a través de una membrana semipermeable a una presión mayor que la presión osmótica causada por las sales disueltas en el agua a tratar.

Este proceso tiene la ventaja de remover orgánicos disueltos más eficientemente que las otras técnicas, pero su costo es muy elevado.

Los componentes básicos de la unidad de ósmosis inversa son: la membrana, una estructura de soporte de la membrana, un recipiente de contención y una bomba de alta presión. Acetato de celulosa y nylon son los materiales de la membrana más usados. Las configuraciones de soporte de la membrana más usadas son: espiral enrollada y tubular (Sudak, 1989).

Para la eficiencia de operación de la unidad de ósmosis inversa, se requiere de una muy alta calidad de alimentación. De no ser así, los elementos de la membrana podrían ser obstruidos por materia coloidal en la corriente de alimentación y disminuir la eficiencia del proceso. Para evitar estos problemas es necesario dar un pretratamiento al efluente secundario. También es necesaria algunas veces la remoción de hierro y magnesio para disminuir su potencial. El pH de la alimentación debe ser ajustado a un rango de 4 a 7.5 para inhibir la formación de sarro o escamas.

En un estudio se evaluó la ósmosis inversa para remover salinidad y DQO residual en lixiviados de rellenos sanitarios. Usando configuraciones de espiral enrollada o tubular y membranas de acetato de celulosa o poliamida aromática, la ósmosis inversa permite obtener remociones de por lo menos 95 % de sólidos disueltos y DQO (Amokrane *et. al.*, 1997).

Varios autores (Chian y DeWalle, 1976; Scott, 1981; Krug y McDougall, 1988) han correlacionado eficiencias de tratamiento de esos procesos con la edad del relleno para remover el contenido orgánico del lixiviado.

Para muchos rellenos sanitarios de 10 años o más (lixiviados estabilizados), la ósmosis inversa permite reducciones de mínimo 95 % en sólidos disueltos y DQO (Krug y McDougall, 1988; Blistad y Madland, 1992).

La viabilidad de la ósmosis inversa en lixiviados de rellenos sanitarios está altamente condicionada por la elección del pretratamiento aplicado, ya que se requiere de una muy alta calidad de alimentación. Los pretratamientos biológicos son a menudo ineficaces para la ósmosis inversa (Chian y DeWalle, 1976). Por el contrario, la precipitación con cal o la coagulación-floculación podrían ser pretratamientos adecuados a la ósmosis inversa (Chian y DeWalle, 1976; Slater *et. al.*, 1983a). La coagulación-floculación es el pretratamiento adecuado para remover

partículas coloidales; sin embargo, este proceso de tratamiento es a menudo recomendado para la remoción de la DQO en lixiviados estabilizados (Stegmann y Ehrig, 1980; Ehrig, 1984).

• Ultrafiltración

La ultrafiltración es un proceso de tratamiento avanzado que usa membranas porosas para la remoción de material disuelto y coloidal. Esos sistemas difieren de la ósmosis inversa por las presiones relativamente bajas, usualmente 150 lb/plg² (1034 kN/m²). La ultrafiltración es normalmente usada para remover material coloidal y moléculas grandes con pesos moleculares arriba de 5000. Las aplicaciones de la ultrafiltración incluyen: remoción de aceite de las corrientes acuosas, remoción de turbiedad y de fósforo.

Recientes investigaciones indican que los efluentes de la ultrafiltración son usados como fuente de alimentación en el proceso de ósmosis inversa (Sudak, 1989). Al igual que la ósmosis inversa, 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 con cal (Slater *et. al.*, 1983b; Syzdek y Ahlert, 1984; Krug y McDougall, 1988).

c. Recirculación de lixiviados

Un sistema relativamente novedoso para el tratamiento de los lixiviados consiste en la recirculación del lixiviado generado a través de los residuos sólidos dispuestos en el relleno sanitario (Forgie, 1988). La recirculación se utiliza en rellenos localizados en zonas calurosas con baja precipitación. Con la recirculación del lixiviado, los componentes orgánicos pueden reducirse por la comunidad biológica activa existente en la masa del residuo. Pohland (1972, 1975 y 1980) reporta que cuando el lixiviado es continuamente recirculado sobre la superficie del relleno, la DQO disminuye de 20,000 mg/L a 1,000 mg/L en un periodo de alrededor de un año. Leckie (1979) concluye en sus investigaciones que con la recirculación del lixiviado, se produce un aumento en la estabilización del lixiviado. Tanto Pohland como Leckie sugieren que la recirculación del lixiviado proporciona una mayor rapidez en el desarrollo de la población bacteriana activa de tipo metanogénica.

Como consecuencia de la rápida disminución en la concentración de DQO, debida a la recirculación del lixiviado, se observa que la DBO, COT, ácidos volátiles, fosfatos, nitrógeno amoniacal y SDT, siguen la misma tendencia. La reducción de nitrógeno y fósforo es más lenta y el lixiviado recirculado permanece con altas concentraciones de materia inorgánica.

La recirculación ofrece varias ventajas en el control de lixiviados: acelera la estabilización del relleno, reduce los componentes orgánicos, reduce el volumen debido a la evapotranspiración, disminuye los costos del tratamiento de los lixiviados y simplicidad de operación. Las ventajas de este sistema son: aumento en la concentración de materia inorgánica, aumento de olores y limitación debido a condiciones climatológicas.

El lixiviado recirculado es favorable para tratamiento biológico debido a los microorganismos presentes en los residuos sólidos del relleno sanitario. Aunque hay mucha información en la literatura respecto al tratamiento de lixiviados, existe poca información sobre las características y tratabilidad del lixiviado estabilizado después de la recirculación (Diamadopoulos, 1994).

1.1.4 Selección de Trenes de Tratamiento

Con el objeto de identificar los componentes que deben formar parte en una secuencia de tratamiento es importante considerar varios aspectos:

- 1) El flujo del lixiviado a tratar, utilizando cualquier método de balance de agua.
- 2) La concentración y el tipo de contaminantes presentes en el lixiviado.
- 3) La selección de los sistemas de tratamiento y las opciones de disposición más factibles del efluente resultante, de acuerdo a los criterios de descarga y del factor costo.

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

- Para un lixiviado con alta DQO (10,000 a 30,000 mg/L), bajo contenido en N-NH₃ (200 mg/L), una relación DBO/DQO en el rango de 0.4 a 0.8 y concentraciones significativas de ácidos grasos volátiles de bajo peso molecular (típico en lixiviados jóvenes); se recomienda tratarlo mediante un proceso biológico (anaerobio o aerobio).
- Si el lixiviado presenta un alto contenido en N-NH₃ y una relación DBO/DQO en el rango de 0.1 a 0.4; el tratamiento aerobio es el más apropiado (remoción de N-NH₃ por el proceso de nitrificación).
- Si la relación DBO/DQO es menor a 0.1, la fracción orgánica remanente es menos susceptible a degradación biológica, por lo que es preferible utilizar los métodos físicos y químicos como opción de tratamiento (McBean, 1995).

Es claro que las características del lixiviado cambian con el tiempo y cualquiera de los procesos implantados para su tratamiento debe modificarse con la edad del relleno para hacer frente a las nuevas necesidades. Esta es la razón por la que muchas veces se utilizan sistemas de tratamiento combinados, obteniéndose con esto resultados satisfactorios.

1.1.5 El proceso de adsorción con carbón activado como un método de pulimiento para el tratamiento de lixiviados estabilizados de rellenos sanitarios.

Como se ha mencionado anteriormente, en el caso de lixiviados estabilizados los procesos biológicos no son aplicables para su tratamiento, debido a su bajo contenido de compuestos orgánicos biodegradables. Dentro de los procesos fisicoquímicos, el proceso de adsorción con carbón activado es un método de tratamiento muy eficiente en cuanto a la remoción de compuestos orgánicos refractarios y cantidades residuales de compuestos inorgánicos.

A continuación se presentan algunos casos de estudio que utilizan eficientemente el proceso de adsorción con carbón activado para la remoción de compuestos en lixiviados estabilizados.

En Love Canal, Niagara Falls, New York, el sistema de lixiviados, descrito por McDougall en 1980, emplea carbón activado granular para remover compuestos orgánicos tales como: tetracloruro de carbono, clorobenceno, cloruro de metilo, etilbenceno y hexaclorobenceno, entre otros. Este sistema, aunque sencillo es altamente eficiente y el efluente resultante se descarga al drenaje municipal.

Visvanathan, *et. al.* (1994) realizaron pruebas a nivel laboratorio utilizando métodos combinados (adsorción con carbón activado-ultrafiltración-ozonación). Con este sistema lograron remociones importantes en los valores de color y DQO del 99.5% y 92.3% respectivamente.

Morawe, *et. al.* (1995) llevaron a cabo un estudio con un lixiviado pretratado biológicamente. Para dicho estudio utilizaron dos columnas de carbón activado. Las características del lixiviado pretratado fueron: DQO = 879 – 940 mg/L; pH = 7.5; SDT = 7944.2; DBO = 3.2 – 3.6 mg/L; halógenos orgánicos adsorbibles (AOX) = 2.0 – 2.6 mg/L.

Los autores concluyen que después de realizarse los experimentos en continuo durante un periodo de 45 días, los componentes no biodegradables y causantes de color permanecieron después del tratamiento biológico; sin embargo, se obtuvieron buenas remociones de DQO (91%), DBO (64%) y AOX (81%) después de la adsorción con carbón activado.

Imai *et. al.* (1995) estudiaron un lixiviado de un relleno sanitario estabilizado ubicado en Japón por el proceso biológico de lecho fluidizado con carbón activado (BACFB). El objetivo del estudio fue evaluar el papel del proceso de adsorción con carbón activado de compuestos orgánicos de lixiviados refractarios en el proceso (BACFB). La remoción del carbono orgánico disuelto (COD) y los cambios en la distribución del tamaño molecular, las características de adsorción y la cantidad de sustancias húmicas del lixiviado fueron evaluados como función del tiempo de retención hidráulico (TRH). La adsorbibilidad en carbón activado del lixiviado y los efluentes del proceso BACFB fueron evaluados con isotermas de adsorción.

La remoción del COD aumentó del 42 al 58 % cuando se incrementó el TRH de 24 a 96 horas. Este incremento se debió principalmente a la biodegradación de los orgánicos de bajo peso molecular del lixiviado; los orgánicos de alto peso molecular pueden ser altamente refractarios. El carbón activado adsorbió preferencialmente los orgánicos de bajo peso molecular tanto del lixiviado como de los efluentes tratados por el proceso BACFB. Los resultados obtenidos mostraron que el proceso BACFB remueve el 70 % de las sustancias húmicas con un TRH de 24 horas; sin embargo, la concentración de estas sustancias permaneció constante con el incremento del TRH.

Fettig *et. al.* (1996) estudiaron un lixiviado de un relleno en fase metanogénica con respecto a la adsorción de sus componentes orgánicos con y sin preoxidación con diferentes cantidades de ozono. Los datos de las isotermas evaluadas por análisis de adsorción mostraron que las

fracciones no adsorbibles y las especies débilmente adsorbibles se incrementan después de la preoxidación. Como resultado, la capacidad del carbón en un proceso de adsorción de lecho fijo baja significativamente para lixiviados preoxidados. Estos resultados fueron confirmados llevando a cabo experimentos en columnas de adsorción. Después de la preozonación cerca del 40 % de las sustancias orgánicas remanentes fueron biodegradables.

Horan N. J., *et. al.* (1996) estudiaron a nivel planta piloto un proceso biológico de lecho fluidizado y carbón activado granular Envirex (CAG-BFB), para tratar lixiviados con valores típicos de DQO (800 a 2700 mg/L) y altas concentraciones de N-NH₃ (220-800 mg/L). Para dicho estudio, utilizaron dos plantas piloto CAG-BFB idénticas, la primera para remover sustancias carbonáceas y la segunda para remover amoníaco por nitrificación. Posteriormente, se aplicó al lixiviado una etapa de pretratamiento con cal para elevar el pH a 9.0 y remover metales pesados.

Durante los primeros cuatro meses de operación de la planta a una velocidad de carga de 1.56 kg N-NH₃/m³/d, se obtuvieron los siguientes valores de remoción: 70 % de amoníaco, 60 % de DQO y 100 % de DBO. Optimizando el régimen de operación del reactor y trabajando con una carga de 0.71 kg N-NH₃/m³/d se obtuvo una remoción de más del 90 % de amoníaco, manteniendo el 60 % de remoción para la DQO.

Los resultados de eficiencia de remoción de este sistema se compararon con otros dos convencionales de lodos activados operados en paralelo con un tiempo de retención hidráulico de 24 a 36 h (equivalentes a cargas de 0.72 y 0.48 kg N-NH₃/m³/d). Con este sistema se obtuvo un 20 % de remoción de DQO y un 90 % de remoción de DBO, pero no se logró la nitrificación.

En este estudio se concluye que el sistema CAG-BFB es un proceso muy efectivo para la remoción de altas concentraciones de N-NH₃, con la ventaja adicional de lograr buenas remociones de DQO. Debido a que con este sistema no se logra la remoción de sólidos, se deberá instalar un proceso adicional, como un filtro de arena convencional, para lograr este propósito.

Welander y Henrysson (1998) llevaron a cabo un estudio con un lixiviado de un relleno municipal sueco en la fase metanogénica (DQO = 500 mg/L). El lixiviado fue nitrificado y tratado por varios métodos físicos y químicos (oxidación con reactivo Fenton y con ozono; precipitación con cloruro férrico y sulfato de aluminio y adsorción con carbón activado).

El lixiviado fue analizado por medición de la DQO, DBO₅ y COT. Los compuestos orgánicos específicos fueron analizados por CG y EM (cromatografía de gases y espectrofotometría de masas) y el peso molecular de la materia orgánica se determinó por ultrafiltración. Las remociones obtenidas se muestran en la tabla 1.1

Los resultados de la ultrafiltración mostraron que los compuestos de alto peso molecular fueron removidos principalmente por precipitación y oxidación, mientras que el proceso de adsorción con carbón activado fue eficiente para remover compuestos de alto y bajo peso molecular.

Tabla 1.1 Remociones obtenidas con diferentes métodos físicos y químicos en el lixiviado de un relleno municipal en fase metanogénica

Método aplicado	% de remoción de DQO
Nitrificación	20 – 30
Nitrificación + oxidación con reactivo Fenton	80
Nitrificación + oxidación con ozono	54
Nitrificación + precipitación con FeCl_3	68
Nitrificación + precipitación con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	54
Nitrificación + adsorción con carbón activado	76

1.2 CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE EL PROCESO DE ADSORCIÓN

1.2.1 Definición

La adsorción es la operación en la que se transfiere un compuesto presente en una fase líquida o gaseosa hacia la superficie de una fase sólida (adsorbente). El material el cual es adsorbido hacia el adsorbente se denomina adsorbato. El adsorbente más ampliamente usado es el carbón activado (Nicholas y Paul Cheremisinoff, 1993).

Si los enlaces que se forman entre el adsorbato y el adsorbente son muy fuertes, el proceso es casi siempre irreversible y se dice que ha tenido lugar una adsorción química o quimisorción y la energía involucrada es elevada ($E > 40$ kJ/mol). Por otro lado, si los enlaces que se forman son muy débiles, característico de los enlaces formados por las fuerzas de Van der Waals, se dice que ha tenido lugar una adsorción física o fisorción. En este caso la energía involucrada es baja ($E < 40$ kJ/mol). Las moléculas adsorbidas de esta última manera se eliminan fácilmente, o son desorbidas, por un cambio en la concentración de la solución, por esta razón se dice que el proceso es reversible.

1.2.2 Mecanismos de adsorción

El mecanismo por el cual toma lugar el proceso de adsorción es complejo. Sin embargo, ha sido descrito y representado por varios autores (Weber y Smith, 1987; Crittenden *et al.*, 1987). Weber y Smith (1987) proponen que el proceso de adsorción se lleva a cabo en cuatro etapas importantes, tres de transferencia y una de fijación y son las siguientes:

1. Transferencia del adsorbato de la fase líquida externa hacia la fase líquida situada a la proximidad de la superficie del adsorbente.
2. Transferencia del adsorbato a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente.
3. Difusión del adsorbato al interior de los poros del adsorbente bajo el efecto de un gradiente de concentración.
4. Adsorción.

La figura 1.2 se muestran las etapas del mecanismo de adsorción.

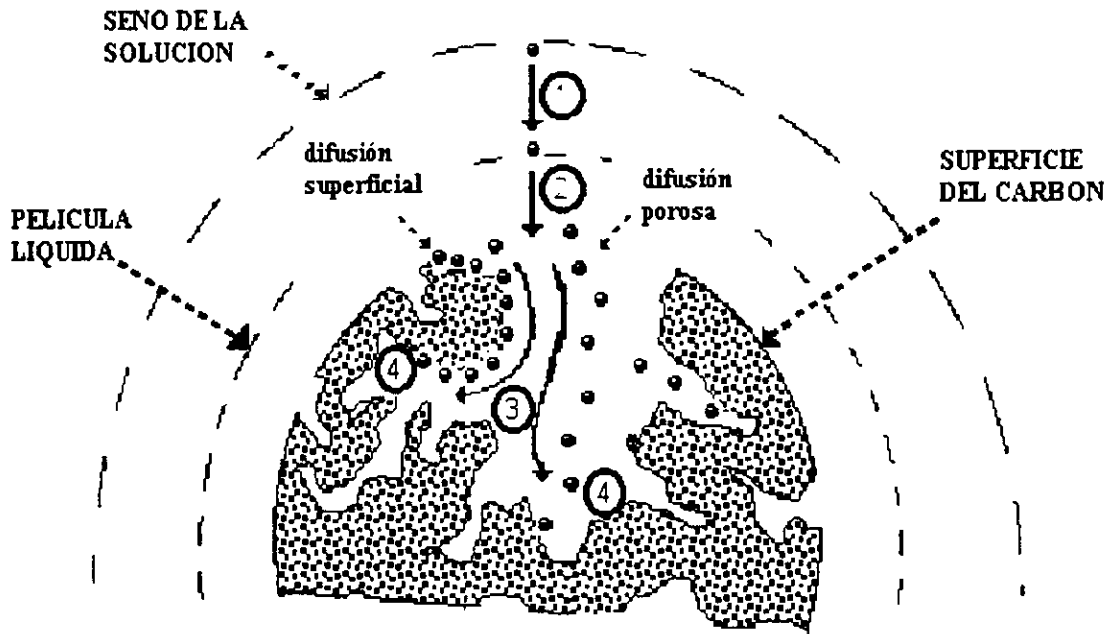


Figura 1.2 Mecanismo de adsorción propuesto por Weber y Smith, 1987 (reproducido de Durán Moreno, 1997).

Estas etapas se efectúan en serie, por lo que la velocidad de adsorción está limitada por la etapa más lenta. La última etapa es extremadamente rápida con respecto a las otras tres, por lo que su contribución a la cinética del proceso es despreciable. En los sistemas de adsorción (discontinuo y continuo), las condiciones hidrodinámicas están controladas para favorecer un tiempo de contacto máximo entre la fase fluida y el adsorbente, por lo que la etapa 1 del mecanismo de adsorción es suficientemente rápida y no se considera como la etapa limitante. Por lo anterior, se considera que la cinética de adsorción está determinada por las etapas 2 y 3.

Cuando se logra el equilibrio en el proceso de adsorción, se ha alcanzado la capacidad de adsorción del adsorbente, lo cual puede representarse por medio de diferentes expresiones matemáticas.

1.2.3 Modelización de la adsorción en el equilibrio para reactores discontinuos: Isotermas de adsorción

La expresión matemática más comúnmente utilizada para describir el equilibrio de la adsorción es conocida como isoterma. Una isoterma de adsorción es una función que describe la relación existente en el equilibrio, entre la concentración del soluto presente en la fase líquida o gaseosa y aquella fijada al adsorbente o fase sólida, bajo condiciones de temperatura constante.

Estas expresiones permiten, en teoría, definir la cantidad máxima de soluto susceptible de fijarse sobre el adsorbente para una concentración dada en el solvente.

Varios modelos han sido desarrollados para describir el equilibrio de adsorción de compuestos presentes en aguas naturales y tratamiento de aguas residuales. Entre los más importantes se encuentran el modelo de Freundlich y el de Langmuir, los cuales se describen a continuación.

a. Equilibrio de adsorción en sistemas simples (con un solo soluto)

Isoterma de Freundlich (2 parámetros)

Freundlich (1906) propuso la siguiente función para describir la isoterma de adsorción:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (1.1)$$

q_e = concentración del soluto al equilibrio en la fase sólida (mg/g)

K_F = constante de Freundlich (mg/g)(L/mg)^{1/n_F}

C_e = concentración del soluto al equilibrio en la fase líquida (mg/L)

n_F = exponente de Freundlich

Los dos parámetros de Freundlich (K_F y n_F) pueden ser determinados de manera simple aplicando a la ecuación una regresión lineal, de la siguiente manera:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n_F \ln C_e \quad (1.2)$$

La isoterma de Freundlich se desarrolló originalmente sobre bases empíricas. Las hipótesis de este modelo establecen que la adsorción es de tipo físico, que no se verifica asociación de las moléculas después de su adsorción y que la superficie del adsorbente es heterogénea.

De acuerdo con la ecuación (1.1), la cantidad de soluto adsorbido aumentaría al infinito en relación directa con un aumento de la concentración en el líquido, lo cual representa una limitante del modelo.

Isoterma de Langmuir (2 parámetros)

El modelo que propuso Langmuir (1918) para describir la isoterma de adsorción es el siguiente:

$$q_e = q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.3)$$

q_e = concentración del soluto al equilibrio en la fase sólida (mg/g)

q_m = capacidad máxima de adsorción (mg/g)

b = constante de equilibrio de adsorción (L/mg)

C_e = concentración del soluto al equilibrio en la fase líquida (mg/L)

Las dos constantes de la isoterma de Langmuir pueden ser determinados por regresión lineal o determinación gráfica, siempre y cuando los resultados de la prueba pueden ser graficados para la aplicación de estas técnicas. La ecuación (1.3) puede ser transformada en una función lineal de dos maneras:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \frac{1}{C_e} \quad (1.4a)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (1.4b)$$

El modelo de Langmuir se basa en las hipótesis de la existencia de sitios definidos de adsorción, de una energía de adsorción constante, de una superficie homogénea y de una interacción nula entre las moléculas adsorbidas. De acuerdo a la última hipótesis, la superficie del adsorbente se encuentra saturada por una monocapa de adsorbato, para concentraciones elevadas de soluto (Noll *et. al.*, 1992; Tien, 1994).

En el equilibrio la velocidad de adsorción (caracterizada por una constante k_1) y de desorción (caracterizada por una constante k_2) son iguales. Este equilibrio se escribe de la siguiente manera:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 C(q_m - q) - k_2 q = 0 \quad (1.5)$$

La ecuación de Langmuir en el equilibrio se escribe como la ecuación (1.3)

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.3)$$

En esta ecuación: q_m = capacidad máxima de adsorción

$b = k_2/k_1$ constante de equilibrio de adsorción

La ecuación de la isoterma de Langmuir tiene dos limitantes importantes:

- 1) Para bajas concentraciones de la fase líquida, esto se reduce a una isoterma lineal porque $b C_e \ll 1$; por lo tanto $q_e \rightarrow q_m b C_e$, lo cual representa la ley de Henry (límite de la ecuación de Langmuir)
- 2) A altas concentraciones $b C_e \gg 1$; por lo tanto, el valor de $q_e \rightarrow q_m$, lo cual representa la adsorción en monocapa. En este caso, la isoterma es horizontal.

Esta isoterma no permite obtener resultados aceptables, cuando las variaciones de concentración al equilibrio son importantes. Por esta razón, varios autores (Radke y Prausnitz, 1972; Fritz y Schlünder, 1974; Mathews, 1975; entre otros) modificaron la expresión de Langmuir, para lograr una aplicación más extensa de ésta.

Isoterma de Jossens-Myers (3 parámetros)

El modelo de Jossens-Myers (1978) tiene una aplicación más amplia que los modelos de Freundlich y de Langmuir, ya que permite una mejor representación de las isotermas de adsorción para intervalos importantes de concentración al equilibrio. La ecuación de Myers tiene la siguiente forma:

$$C_e = \frac{q_e}{H_m} \exp \left(F_m q_e^p \right) \quad (1.6)$$

C_e = concentración del soluto al equilibrio en la fase líquida (mg/L)

q_e = concentración del soluto al equilibrio en la fase sólida (mg/g)

H_m = constante de Myers (L/g)

F_m = constante de Myers (mg/g)^p

p = constante de Myers

Las constantes para la ecuación de la isoterma de Myers están enlistadas en la tabla 1.2 para algunas sustancias adsorbidas.

Tabla 1.2 Constantes para la ecuación de la isoterma de Myers para varias sustancias adsorbidas.

Compuesto	Hm (L/g)	Fm (mg/g) ^p	p (-)
Fenol	$6.812 \cdot 10^4$	8.497	0.250
p-Nitrofenol	$1.586 \cdot 10^5$	5.329	0.600
p-Clorofenol	$4.677 \cdot 10^5$	2.959	0.800
2,4-Diclorofenol	$5.199 \cdot 10^5$	5.088	0.615
o-Fenil Fenol	$1.085 \cdot 10^6$	4.522	0.780
Acido dodecilbencenosulfónico	$1.651 \cdot 10^4$	5.987	1.372

1.2.4 Cinéticas de adsorción

La condición estable obtenida entre la concentración del adsorbato en las fases sólida y líquida después de un tiempo de contacto suficientemente largo es llamado equilibrio de adsorción. El equilibrio de adsorción no es instantáneo debido a que las moléculas primero deben difundirse de la solución a la superficie externa del adsorbente para después difundirse a hacia la superficie interna del adsorbente. Esta velocidad de acercamiento al equilibrio es denominada cinética de adsorción. La velocidad de adsorción está limitada por la transferencia de masa y depende de las propiedades del adsorbato y del adsorbente.

El desarrollo de ecuaciones que describen las cinéticas de adsorción es largo y complejo. Esas ecuaciones se derivan de expresiones de velocidad de transferencia de masa y de balances de masa y se basan en las siguientes suposiciones:

- La adsorción ocurre bajo condiciones isotérmicas y es un proceso completamente reversible
- El mecanismo de transferencia de masa dentro del adsorbente puede ser descrito como un proceso de difusión
- La velocidad de unión del adsorbato hacia la superficie del adsorbente es mucho más rápida que la velocidad de difusión
- El adsorbente es esférico e isotrópico
- El volumen de solución cercano a una partícula de adsorbente dado está completamente mezclado.

A continuación se presentan las principales ecuaciones que corresponden a la transferencia de masa a nivel de granos de carbón activado descritas por Ruthven (1984).

El balance de masa para un sistema cerrado e isotérmico se describe de la siguiente manera:

$$-V \frac{dC_b}{dt} = W \left(\frac{dq_{avg}}{dt} + V_p \frac{dC_{avg}}{dt} \right) \quad (1.7)$$

donde:

V = volumen de la solución (L)

C_b = concentración del soluto (mg/L)

W = masa de carbón activado (g)

q_{avg} = concentración media en la superficie del carbón activado (mg/g)

C_{avg} = concentración media en los poros del carbón activado (mg/L)

Esta ecuación indica que el cambio de la concentración del soluto en el volumen de la solución es igual a los cambios de concentración media en la superficie del carbón activado (q_{avg}) y en los poros (C_{avg}). Suponiendo que los granos de carbón activado son esféricos, las concentraciones q_{avg} y C_{avg} se pueden escribir:

$$q_{avg} = \frac{3}{Rp^3} \int_0^{Rp} qR^2 dR \quad (1.8) \quad \text{y} \quad C_{avg} = \frac{4\Pi}{V_p} \int_0^{Rp} \phi(R) C(R)^2 dR \quad (1.9)$$

donde:

q_{avg} = concentración media en la superficie del carbón activado (mg/g)

R_p = radio del grano (m)

q = capacidad de adsorción (mg/g)

R = distancia radial al centro de un grano de carbón activado (m)

C_{avg} = concentración media en los poros del carbón activado (mg/L)

Π = presión de apuntalamiento (g/m h)

ϕR = función de repartición de poro

Considerando la primera ley de Fick, las ecuaciones anteriores se pueden expresar en función de los coeficientes de difusión superficial (D_s) y porosa (D_p). De acuerdo a esto el balance de masa se puede representar de la siguiente manera:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_a \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\rho_a}{R^2} \frac{\partial}{\partial R^2} \left(D_s R^2 \frac{\partial q}{\partial R} \right) + \frac{\varepsilon_p}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(D_p R^2 \frac{\partial C}{\partial R} \right) \quad (1.10)$$

donde:

ε_p = índice de vida del adsorbante

C = concentración del soluto (mg/L)

t = tiempo (s)

ρ_a = masa volumétrica aparente del carbón activado (g/m^3)

q = capacidad de adsorción (mg/g)

R = distancia radial al centro de un grano de carbón activado (m)

D_s = coeficiente de difusión superficial (m^2/s)

D_p = coeficiente de difusión porosa (m^2/s)

Los dos primeros términos de la ecuación (1.10) representan las variaciones del soluto en el fluido y en el material respectivamente. Los demás términos representan la difusión superficial y la difusión porosa.

El coeficiente de transferencia de la película k_f se puede incorporar a esta ecuación para la condición en la interfase de la película ($R = R_p$), quedando de la siguiente manera:

$$k_f (C_b - C_s) = D_s \rho_a \frac{\partial q}{\partial R} + \varepsilon_p D_p \frac{\partial C}{\partial R} \quad (1.11)$$

k_f = coeficiente de transferencia externa (m/s)

C_b = concentración del soluto (mg/L)

C_s = concentración del soluto en la superficie del grano (mg/L)

La ecuación (1.11) se puede simplificar considerando despreciable el primer término con respecto al segundo. Además, considerando el mecanismo de adsorción propuesto por Weber y Smith (1987), las cinéticas de adsorción pueden modelizarse tomando en cuenta solamente una etapa limitante (La difusión interna o la transferencia externa) o las dos etapas simultáneamente.

Determinación de los coeficientes de transferencia

La determinación de los coeficientes de transferencia externa (k_f) y de difusión superficial (D_s) permite obtener cual es la etapa limitante de las cinéticas de adsorción de un sistema dado.

Coefficiente de transferencia externa (k_f)

La determinación experimental del coeficiente de transferencia externa, k_f , requiere de mucho tiempo, sobre todo si los valores van a ser determinados para varias combinaciones de adsorbato/adsorbente bajo condiciones hidrodinámicas diferentes. Para reactores discontinuos o para lechos fijos, la estimación del coeficiente de transferencia de masa, se puede determinar por varias correlaciones que contienen los números adimensionales de Sherwood (Sh), y está relacionado con los números de Reynolds (Re) y de Schmidt (Sc) (Ruthven, 1984; Weber y Smith, 1987).

Gaid (1981) y Le Cloirec *et. al.* (1986) obtuvieron el coeficiente de transferencia externa (k_f) para soluciones de fenol y otros compuestos, a partir de la ecuación de Adams-Bohart, la cual se define a continuación

$$\ln \left[\frac{C_0}{C} - 1 \right] = \frac{KqmZ}{v} - k C_0 t \quad (1.12)$$

con:

C_0 = concentración del soluto en el influente (mg/L)

C = concentración del soluto (mg/L)

K = constante de la ecuación de una isoterma lineal (L/mg)

qm = capacidad máxima de adsorción (mg/g)

Z = altura de lecho del carbón activado (m)

v = velocidad de salida (m/s)

Al inicio del proceso, es decir, cuando $C \rightarrow C_0$ y $q \rightarrow 0$, la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{1}{C_0} \left(\frac{dq}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = K_1 qm \quad (1.13) \quad \text{ó} \quad \frac{1}{C_0} \left(\frac{dq}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = WK_1 qm = k_s S_s \quad (1.14)$$

$$\text{donde: } k_f = \frac{W \cdot K_1 \cdot qm}{Ss} \quad (1.15) \quad \text{con la superficie externa: } Ss = W \frac{a_r}{P} \quad (1.16)$$

K_1 = constante de adsorción de Adams-Bohart ($m^3/mg \cdot s$)

W = masa de carbón activado (g)

k_f = coeficiente de transferencia externa (m/s)

qm = capacidad máxima de adsorción (mg/g)

Ss = superficie externa del carbón activado (m^2)

a_p = aire volumétrico (m^{-1})

P_o = presión atmosférica (g/m^3)

La estimación de las constantes de Adams-Bohart y el coeficiente de transferencia externa (k_f) se puede realizar mediante la técnica de regresión múltiple.

Zhou (1992) demostró que la ecuación de Adams-Bohart sólo se puede aplicar en el caso de soluciones con concentraciones iniciales muy bajas. Este autor obtuvo mejores resultados reescribiendo la ecuación de la siguiente manera:

$$\frac{dq}{dt} = A_B (qm - q) (q_e - q) \quad (1.17)$$

En donde:

$$k_f = \frac{W \cdot A_B \cdot qm \cdot q_e}{C_o \cdot Ss} \quad (1.18)$$

q = capacidad de adsorción (mg/g)

A_B = Constante de la función logística (s^{-1})

qm = capacidad máxima de adsorción (mg/g)

q_e = concentración del soluto al equilibrio en la fase sólida (mg/g)

k_f = coeficiente de transferencia externa (m/s)

W = masa de carbón activado (g)

C_o = concentración del soluto en el influente (mg/L)

Ss = superficie externa del carbón activado (m^2)

Coefficiente de difusión superficial (D_s)

El coeficiente de difusión superficial (D_s) se puede estimar mediante la solución analítica siguiente (Sontheimer y Crittenden, 1988):

$$\frac{qt}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \text{Exp} \left(- \frac{m^2 \pi^2 D_s}{R_p^2} t \right) \quad (1.19)$$

Durante el primer período de la adsorción, cuando $qt/q_e < 0.3$, esta ecuación puede simplificarse de la siguiente manera:

$$\frac{qt}{q_e} \approx \frac{6}{\Pi} \left(\frac{D_s t^2 W}{R_p^3} \right)^{1/2} \quad (1.20)$$

donde:

q = capacidad de adsorción (mg/g)

q_e = concentración del soluto al equilibrio en la fase sólida (mg/g)

Π = presión de apuntalamiento (g/m s)

D_s = coeficiente de difusión superficial (m²/s)

t = tiempo (s)

W = masa de carbón activado (g)

R_p = radio del grano (m)

Por otra parte, Weber *et. al.*, (1963) demostraron que durante la primera fase de adsorción, la concentración de un soluto en la fase fluida varía proporcionalmente con la raíz cuadrada del tiempo:

$$C = C_0 - K_w t^{1/2} \quad (1.21)$$

Esta ecuación puede escribirse:

$$\frac{Wq}{V} = K_w t^{0.5} \quad (1.22) \quad \text{con: } W = \frac{(C_0 - C)V}{q}$$

donde:

C = concentración del soluto en la fase fluida (mg/L)

C_0 = concentración del soluto en el influente (mg/L)

K_w = constante de la ecuación de Weber (mg L s^{1/2})

t = tiempo (s)

W = masa de carbón activado (g)

q = capacidad de adsorción (mg/g)

V = volumen del reactor (L)

Combinando la ecuación (1.22) con la ecuación (1.20), la difusión superficial se puede expresar de la siguiente manera:

$$D_s = \frac{\Pi}{36} \left(\frac{R_p^3 t^3}{W} \right) \left(\frac{K_w V}{W q_e t} \right)^2 \quad (1.23)$$

La ecuación (1.23) involucra los valores de D_s con K_w (dependiente de las condiciones hidrodinámicas del medio) y q_e (dependiente de las características del sistema adsorbente-adsorbato). El cálculo de K_w es un método simple para evaluar las velocidades de adsorción.

1.2.5 Modelización de la adsorción para reactores continuos

El funcionamiento de las unidades de carbón activado utilizadas en el tratamiento de líquidos requieren la aplicación de modelos, los cuales deben representar la evolución de las curvas de saturación del adsorbente (carbón activado) a partir de datos relativamente simples de obtener, tales como las características del líquido a tratar y las condiciones hidrodinámicas.

La evolución del funcionamiento de las unidades de adsorción se representan por los frentes de adsorción y las curvas de ruptura (Noll *et. al.*, 1992), como se muestra en la figura 1.3.

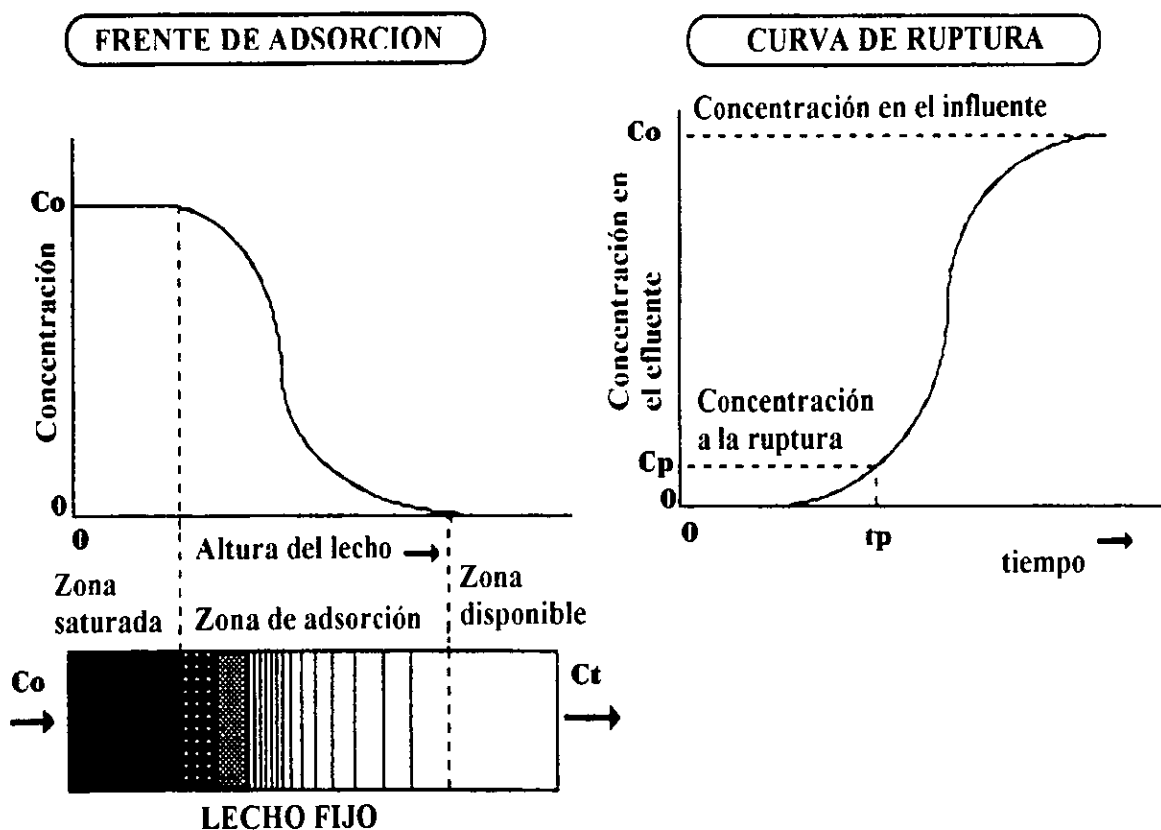


Figura 1.3 Frente de adsorción y curva de ruptura de un lecho fijo de carbón activado (Noll *et. al.*, 1992), reproducido de Durán Moreno A. (1997).

A continuación se propone el balance para una sección transversal de una unidad de espesor infinitesimal. La ecuación de conservación de materia establece que la pérdida del soluto de la solución corresponde a la cantidad adsorbida sobre el soporte. Los gradientes de concentración en dirección radial se consideran despreciables (Keinath, 1976).

Considerando una sección unitaria se tiene:

$$CQ = \left(C + \frac{\partial C}{\partial t} dz \right) Q + \frac{P}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} dz + \frac{\partial C}{\partial t} dz \quad (1.24)$$

Simplificando la ecuación anterior:

$$\frac{\partial C}{\partial z} u + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{P}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1.25)$$

donde:

C = concentración del soluto en la fase acuosa. mg/L

Q = gasto, L/h

q = concentración del soluto en la fase sólida. mg/g

t = tiempo, h

v = velocidad de paso en la fase fluida, m/h

z = distancia axial, m

ϵ = índice de vacío, adimensional

ρ = masa volumétrica del adsorbente, g/L

La solución de la ecuación diferencial (1.25) se obtiene mediante simulación matemática. Cuando los equilibrios son representados por una ecuación lineal, las curvas de ruptura pueden ser obtenidas por soluciones analíticas. En caso contrario, deben ser calculadas por métodos numéricos.

Se han publicado varios trabajos referentes a los principales modelos en dinámica de adsorción y sus soluciones. Los principales modelos son los de Garg y Ruthven (1973); Weber y Chakravorti (1974); Ruthven (1984); Weber y Smith (1987); Kast y Otten (1989) y Tien (1994).

Los modelos de Adams-Bohart y el de Clark permiten obtener resultados satisfactorios. El más importante es el de Adams-Bohart (función logística), ya que fue uno de los primeros modelos propuestos para describir las curvas de saturación o de ruptura de unidades de carbón activado. Este modelo permite obtener la altura del lecho del carbón activado (Z) y el tiempo de funcionamiento de la columna (tp). La función logística de Adams-Bohart representa una curva simétrica en forma de S. Dicha simetría es una limitante para utilizar la función logística, debido a que las curvas de ruptura de filtros de carbón activado no son siempre simétricas. Una forma de evitar esta limitación es utilizando la relación propuesta por Clark *et. al.*, (1986) denominada función logística generalizada.

El modelo de Clark (1987 a,b) se basa en los conceptos de transferencia de masa que consideran el fenómeno dinámico y la isoterma de Freundlich para representar el estado de equilibrio. Este modelo permite simular el impacto de las variables de operación sobre el funcionamiento de los sistemas de adsorción. De acuerdo a Clark (1987b), los coeficientes A y r varían en función del tiempo de contacto de columna vacía (Empty Bed Contact Time EBCT). Debido a que el EBCT se calcula mediante la relación del volumen del adsorbente entre el gasto, A y r se pueden expresar en función de la altura del lecho, del diámetro de filtros o de la velocidad del efluente. A partir de los valores conocidos de A y r, es posible determinar los tiempos de ruptura (t_p). Por otra parte se puede calcular la capacidad de adsorción en la ruptura, en la saturación o en cualquier instante.

El modelo de Clark normalmente se utiliza para modelar la adsorción en régimen continuo de un soluto sobre carbón activado (Zhou, 1992; Sahel, 1993).

1.2.6 Factores que influyen en el proceso de adsorción

Existen varios factores que afectan la velocidad y las capacidades de adsorción. Dichos factores fueron determinados por Weber (1972) y Ford (1978) y se mencionan a continuación:

- a. Las características físicas y químicas del adsorbente
- b. Las características físicas y químicas del adsorbato. La concentración del adsorbato en la fase líquida (solución).
- c. Las características de la fase líquida

a. Características del adsorbente

Las características más importantes del carbón activado que influyen en el proceso de adsorción son: el área superficial, la estructura porosa, el oxígeno quimisorbido, la polaridad de superficie, la granulometría y la dureza (McGuire y Suffet, 1978).

• Área superficial y estructura porosa

A mayor área superficial mayor será la capacidad de adsorción del carbón activado. Lo anterior es válido para áreas superficiales de hasta 1,500 m²/g. Para valores mayores, el aumento del área superficial se debe a la creación de microporos de diámetro inferior a 1 nm, dentro de los cuales se pueden fijar solamente las moléculas orgánicas más pequeñas (McGuire y Suffet, 1978).

• Funciones oxigenadas de superficie

La presencia de grupos funcionales de superficie que contienen oxígeno aumenta la velocidad de adsorción aunque reduce la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos (Gaid, 1981).

• Granulometría

La reducción del tamaño de partícula aumenta la velocidad de adsorción, de acuerdo a una relación inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de la partícula (Weber *et. al.*, 1963). El tamaño de partícula del carbón activado es un factor importante en la cinética de adsorción debido a que ésta determina el tiempo necesario para la transferencia de solutos a los sitios de adsorción (Najm *et. al.*, 1990).

• Dureza

La dureza de las partículas del carbón activado es un factor importante que influye en la eficiencia del proceso de adsorción. Si la partícula del carbón no resiste a la abrasión durante el retrolavado y la regeneración, se pierde una cantidad importante de carbón en el sistema. Además, las partículas finas del carbón pueden causar problemas en el funcionamiento del lecho y la frecuencia de retrolavado será más a menudo.

b. Características del adsorbato

• Estructura molecular

Los compuestos orgánicos de cadena ramificada son menos adsorbibles que los compuestos de cadena lineal.

Se ha observado que las moléculas grandes se adsorben mejor que las moléculas pequeñas que presentan una naturaleza química similar, debido a que las uniones soluto-soporte son menos numerosas y la energía de desorción más importante.

• Grupos funcionales

Los grupos funcionales influyen en la adsorbabilidad de la molécula, en el caso de compuestos aromáticos. El exceso de carga negativa del átomo de carbón portador no favorece la capacidad de adsorción: mientras más grande sea ese exceso, más pequeña será la capacidad de adsorción. Por otro lado, en presencia de oxígeno molecular disuelto, ciertos compuestos tienden a polimerizarse sobre la superficie del carbón activado, lo que aumenta sus capacidades de adsorción. Este efecto de polimerización es función de los grupos funcionales de los solutos. Vidic *et. al.*, (1990, 1993) observaron que mientras más fácil sea de oxidar una molécula, mayor adsorción. Sin embargo, debido a que estos autores han evaluado muy pocos compuestos, la observación anterior debe ser confirmada.

• Solubilidad

La solubilidad del soluto se opone al fenómeno de atracción hacia el carbón activado. De esta manera, cualquier factor que favorezca la solubilidad de los compuestos orgánicos desfavorece su adsorción.

- **Ionización**

La ionización no favorece la adsorción sobre carbón activado. De esta forma, los solutos fuertemente ionizados son ligeramente adsorbidos. Sin embargo, existen excepciones como en el caso de los iones hidrógeno (Ford, 1978).

c. Características de la fase líquida

- **pH**

El pH tiene un efecto directo sobre la ionización de los compuestos orgánicos y sobre los grupos funcionales del carbón activado que afectan de manera importante la adsorción. Por ejemplo, para valores bajos de pH, es la adsorción de ácidos orgánicos la que se ve favorecida mientras que para valores elevados de pH, es la adsorción de bases la que se ve favorecida (Ford, 1978). La selección del valor correcto del pH de la fase líquida determina la eficiencia del proceso de adsorción.

- **Temperatura**

El proceso de adsorción es un fenómeno exotérmico. En consecuencia, este proceso se ve favorecido cuando la temperatura disminuye (Roda *et. al.*, 1989). Zhou (1992) comprobó que las capacidades de adsorción para el fenol disminuyen de manera lineal con el aumento de la temperatura. Sin embargo, es necesario evaluar experimentalmente el efecto de la temperatura para cada sistema en particular.

- **Mineralización**

La influencia de la concentración de sales en el medio (determinada como fuerza iónica) sobre la adsorción de compuestos orgánicos depende de las especies iónicas presentes y de la ionización de los solutos, así como de las características de los carbones activados. Sin embargo, se ha observado que un aumento en la concentración de sales favorece las capacidades de adsorción de moléculas orgánicas aniónicas, mientras que la adsorción para las moléculas no ionizadas no está influenciada por la presencia de sales (Randket y Jepsen, 1982).

- **Oxígeno disuelto**

El aumento en la concentración de oxígeno disuelto en el agua a tratar aumenta las capacidades de adsorción de compuestos como el fenol con respecto a sistemas totalmente desprovistos de oxígeno. Este fenómeno se debe a la polimerización de esas sustancias sobre la superficie del carbón activado (Sorial *et. al.*, 1993; Vidic y Suidan, 1992 a, b, c, 1993).

• **Materia orgánica natural (MON)**

La presencia de una MON favorece la adsorción de compuestos. La MON puede actuar de varias maneras sobre la eliminación de microcontaminantes. Smith (1991) propone que los efectos de la MON sobre la adsorción se pueden atribuir a las interacciones soluto-MON, soluto-carbón activado y MON-carbón activado. Por un lado, se puede producir una reacción de complejación entre el soluto y la MON, disminuyendo en consecuencia las velocidades y las capacidades de adsorción debido a un efecto estérico. Por otro lado, el complejo formado, puede favorecer la adsorción por un efecto de disminución de la solubilidad y un aumento de la hidrofobicidad del compuesto (Fabre, 1990). Por otra parte, los compuestos de la MON pueden entrar en competición con los solutos en cuestión sobre los sitios de adsorción disminuyendo la adsorción de estos últimos. De esta manera, las moléculas que constituyen la MON podrían bloquear el acceso a los poros disminuyendo de esta forma las capacidades de adsorción (Carter, *et. al.*, 1992).

1.2.7 El carbón activado: principal adsorbente utilizado en el proceso de adsorción para el tratamiento avanzado de lixiviados

El proceso de adsorción juega un papel muy importante en el tratamiento avanzado de lixiviados. En muchos casos, el proceso es aplicado para remover sustancias orgánicas disueltas por su concentración en una gran superficie interna de adsorbentes sólidos adecuados. El adsorbente más importante es el carbón activado. Este adsorbente tiene la ventaja de remover un rango más amplio de compuestos en comparación con otros adsorbentes.

El carbón activado puede ser producido de una amplia variedad de materiales carbonáceos por varios procesos, como se describe a continuación.

a. Métodos de fabricación

Los materiales más comúnmente utilizados para la fabricación de carbón activado son de origen mineral (hulla, coque) y vegetal (madera, cáscara de coco, turba).

El material bruto utilizado tiene una influencia importante en la estructura macroporosa del carbón activado (Holzel y Lentz, 1980 y Rook, 1983).

La preparación del carbón activado consiste en la carbonización pirolítica del material crudo y una activación subsecuente. Durante la carbonización, los compuestos volátiles son liberados y los átomos del carbón se alinean para formar una estructura porosa durante el proceso de activación. El proceso de activación remueve carbón dando como resultado la estructura porosa y un gran área superficial interna. Después de la activación, el carbón puede ser preparado en tamaños diferentes con capacidades de adsorción diferentes. Las dos clasificaciones de tamaño son: polvo, el cual tiene un diámetro menor que la malla 200 y granular, el cual tiene un diámetro mayor que 0.1 mm.

El carbón activado puede fabricarse por activación química o física. El método químico de activación consiste en la mezcla del material carbonáceo bruto (desechos vegetales o madera) con un agente químico deshidratado, el cual puede ser cal, ácido sulfúrico, cloruro de calcio, cloruro de zinc, cloruro de magnesio ó ácido fosfórico. El producto es entonces calentado, posteriormente enfriado y el agente activante es extraído del carbón por disolución de dicho agente con un lavado apropiado (Gaid, 1981). Muchos de los carbones producidos de esta manera son usados como carbones en polvo de baja densidad y tienen una baja proporción de microporos, lo cual los hace menos adecuados para usarse en la remoción de contaminantes y sustancias causantes de olor (Sontheimer y Crittenden, 1988).

La activación por el método físico comprende varios procesos (McGuire y Suffet, 1978; Nicholas y Paul Cheremisinoff, 1993).

- 1) Remoción de agua (deshidratación)
- 2) Conversión de la materia orgánica a carbón elemental, eliminando la porción no carbónica (carbonización)
- 3) Desarrollo de la estructura porosa (activación)

Inicialmente, el material es calentado a 170 °C para remover el agua. Temperaturas arriba de 170°C originan CO₂, CO y vapores de ácido acético. A temperaturas alrededor de 275°C, se forma metanol y otros productos. Aproximadamente el 80 % del carbón elemental es formado por exposición prolongada a temperaturas entre 400-600°C. La activación se lleva a cabo con el uso de vapor de agua o CO₂ como agente activante. El vapor sobrecalentado a 750-950°C pasa a través del carbón quemado eliminando los productos de la carbonización, y desarrolla la estructura porosa del carbón.

La calidad y características del carbón activado dependen de las propiedades físicas del material bruto y de los métodos de activación usados. Mientras que la estructura de poro es determinada por el material bruto; el tipo de agente activante, la longitud y temperatura de activación pueden tener una mayor influencia en las características adsorbentes del carbón activado.

b. Métodos de regeneración

Después de que la capacidad de adsorción de un carbón ha sido agotada, el carbón activado debe ser removido y sustituido por carbón nuevo o reactivado. Consideraciones económicas determinan la selección entre carbón nuevo o reactivado.

Para carbones activados en polvo (CAP), debido a su bajo costo inicial, su dificultad para separarlo de los lodos y los métodos de disposición caros hacen que se utilice carbón nuevo. Para carbones activados granulares (CAG), debido a su alto costo inicial y su naturaleza física, se han desarrollado varios métodos económicos de regeneración o reactivación.

Debido a la probable clasificación de los carbones agotados como residuos peligrosos, los métodos de disposición podrían ser muy caros, por lo que la reactivación para ambos carbones, en polvo y granular, sería una práctica más común en un futuro cercano.

En el campo del tratamiento de agua los términos regeneración y reactivación son usados indistintamente. Sin embargo, se distinguen de acuerdo a su mecanismo de remoción. La regeneración ocurre cuando las moléculas adsorbidas son removidas de la superficie del carbón a través de desorción, en su estado original o modificado, sin que se presente un cambio en la superficie del carbón. Ejemplos de los métodos de regeneración incluyen térmicos, fisicoquímicos y biológicos-inducidos. Durante el proceso de reactivación, la recuperación de la capacidad de adsorción ocurre a través de una desorción parcial con una subsecuente pirólisis de residuos carbonáceos en la superficie del carbón. Las condiciones del proceso son similares a aquellas aplicadas en la fabricación del carbón activado por activación térmica, lo cual significa que parte de la superficie del carbón puede ser incluida en la reacción.

La regeneración de carbones en el tratamiento de aguas es poco practicada, debido a que la recuperación completa de la capacidad de adsorción es difícil de conseguir. La regeneración térmica, a menudo con vapor, es comúnmente usada para carbones que han sido utilizados para la recuperación de solventes. Las sustancias adsorbidas vaporizan a temperaturas abajo de 800°C y pueden ser recuperadas en la regeneración. Aún en casos donde la adsorción en fase acuosa de compuestos orgánicos volátiles predomina, la regeneración de carbones para tratamiento de agua no es efectiva. Esto se debe a que la adsorción de sustancias húmicas y otros compuestos de alto peso molecular, no vaporizan bajo condiciones de regeneración térmica y no son removidos de la superficie del carbón.

La regeneración fisicoquímica, ya sea con solventes o con soluciones alcalinas, ha sido ampliamente utilizada en aguas residuales industriales con altas concentraciones de un compuesto específico ($> 1 \text{ g/m}^3$).

Los métodos de regeneración fisicoquímica han sido usados para la extracción de compuestos orgánicos de la superficie del carbón para uso en métodos analíticos de laboratorio y como una medida de evaluación de la presencia de bajas concentraciones de los compuestos adsorbidos.

Los costos de reactivación representan una gran parte de los costos totales asociados con el tratamiento con carbón activado. Para minimizar estos costos, dos pérdidas importantes deben ser consideradas durante la reactivación: la pérdida de la capacidad de adsorción y la pérdida de volumen de carbón.

• **Regeneración con vapor**

Este proceso de regeneración se aplica comúnmente a carbones que se utilizan para la recuperación de solventes (Sontheimer y Crittenden, 1988). Después de que el carbón ha sido agotado, el vapor a una temperatura de 130°C aproximadamente se introduce en el lecho en dirección contracorriente al flujo de adsorción. Para solventes con altos puntos de ebullición, la temperatura del vapor y la presión se pueden incrementar. A una temperatura dada, los solventes se volatilizan y son transportados con el vapor a un condensador. Después de la fase de separación, el agua puede ser limpiada por "air stripping".

Aunque la adsorción con carbón es a menudo usada para tratar aguas que contienen principalmente solventes como tricloroetano, la regeneración con vapor es usada solamente en pocos casos. Las razones económicas son las siguientes: el carbón agotado que se utiliza en el tratamiento de aguas contiene grandes cantidades de agua (1.0 a 1.5 kg de agua / kg de carbón). Esta agua debe ser removida por procesos de secado previamente a la regeneración o por una gran cantidad de vapor sobrecalentado (3 a 4 kg de vapor / kg de carbón). Esto también origina una gran cantidad de condensado. Después de la separación, permanecen altas concentraciones de solvente en la fase acuosa que no pueden ser fácilmente recuperadas.

Un problema adicional referente a la regeneración con vapor de carbones utilizados para el tratamiento de aguas es la presencia y adsorción de compuestos no volátiles. Estos compuestos no desorben durante la regeneración con vapor y pueden, dependiendo del solvente, reducir la capacidad de adsorción del carbón (Sontheimer y Crittenden, 1988).

• Regeneración fisicoquímica

Muchas de las sustancias adsorbidas por el carbón activado durante el tratamiento del agua son más solubles en los solventes orgánicos que están en el agua. El pronto reconocimiento de esto conduce a la aplicación de la regeneración con solventes de carbones usados en el tratamiento de aguas.

Ruff (1936) usó dietil-éter para regenerar un carbón que fue usado para tratar un agua residual en la producción de dimetil-amina. Para carbones cargados con agua residual conteniendo fenol, los regeneró usando etanol, propanol y butanol, con los cuales recuperó el 62 al 88 %.

Modell *et. al.* (1980) estudiaron la regeneración de carbones usando dióxido de carbono (CO₂). El CO₂ tiene una temperatura crítica relativamente baja (31°C) y una presión crítica de 73 atm, esto lo convierte en un excelente solvente. Esto se demostró usando carbón cargado con una especie adsorbida débilmente, ácido acético; fenol aromático adsorbido moderadamente y un plaguicida adsorbido fuertemente, alaclor. Después del primer ciclo, la capacidad de adsorción para el ácido acético y fenol disminuyó de 10 a 20 %, pero repetidos ciclos de regeneración no mostraron disminución en la capacidad. Para el caso del alaclor, la capacidad de adsorción disminuyó hasta un 50 % sobre los primeros veinte ciclos de regeneración, pero no cambió durante los siguientes diez ciclos.

• Regeneración biológica-inducida

La regeneración indirecta de la capacidad de adsorción de un carbón puede ocurrir cuando la degradación biológica de los compuestos adsorbidos ocurre dentro de la columna de carbón activado. La regeneración biológica reduce la carga de un carbón a través de la desorción de un compuesto como respuesta a una disminución en la concentración de la fase líquida de compuestos biodegradables. La reducción en la concentración de la fase líquida, la cual conduce a la desorción, solamente ocurre después que los microorganismos han desarrollado la habilidad para degradar los compuestos (Chudyk y Snoeyink, 1981).

La importancia de la regeneración biológica depende de la concentración de compuestos los cuales deben ser adsorbibles y biodegradables.

La bioregeneración del CAG se ha demostrado a altas concentraciones típicas de las aguas residuales (Göddertz et. al., 1987). Después de que la columna de carbón ha sido agotada con 1.0 kg/m^3 de fenol, la columna fue desconectada. Una solución aireada, amortiguada y enriquecida con nutrientes fue recirculada a través de la columna en modo de lecho expandido. Arriba del 80 % de eficiencias de regeneración fueron reportadas después de 96 horas y las cinéticas de regeneración incrementaron con la concentración de biomasa. Sigurdson y Robinson (1978) usaron un sistema similar para un carbón cargado con fenol, pero alcanzaron solamente un 50 % de recuperación en la capacidad de adsorción después de la primera regeneración. Con dos ciclos de regeneración adicionales lograron recuperar casi toda su capacidad.

c. Propiedades fisicoquímicas

Características físicas

Se ha demostrado que los carbones activados fabricados poseen una estructura cercana a la del grafito. Walker (1962) describe que la estructura de estos carbones está compuesta de capas de planos hexagonales constituídas de carbono. El enlace C-C es de 1.42 \AA y la distancia entre dos capas es de 3.35 \AA . La representación propuesta por Walker se muestra a continuación:

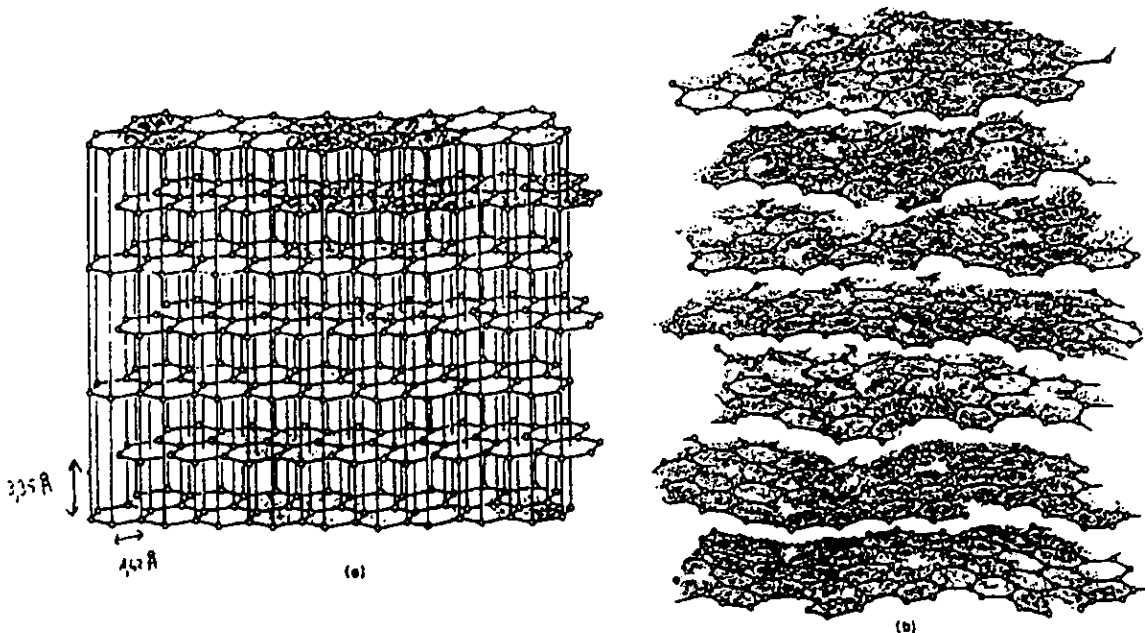


Figura 1.4 Estructura cristalina de a) grafito y b) carbón activado

Las importantes propiedades adsorbentes del carbón se deben a su estructura porosa. Dicha estructura se caracteriza por los siguientes parámetros: superficie total, volumen total de poros y repartición de la dimensión de estos poros. Un ejemplo clásico de la repartición de poros de un carbón activado es presentado por Dubinin (1966) y la EPA en la siguiente tabla.

Tabla 1.3 Repartición de poros de un carbón activado Dubinin (1966)

Tipo de poros	Diámetro de poros (Å)	Volumen poroso (cm ³ /g)	Area másica (m ² /g)
Microporos	20 - 100	0.20 - 0.60	400 - 1500
Mesoporos	100 - 1000	0.02 - 0.010	20 - 70
Macroporos	> 1000	0.20 - 0.80	0.5 - 2.0

Dubinin clasifica los poros de un carbón activado en tres categorías en función de sus diámetros: microporos, mesoporos y macroporos. Los macroporos que pueden considerarse como fisuras, no juegan un papel importante en la adsorción. Los mesoporos, también llamados poros de transición, tienen importancia sobre todo a nivel de la cinética de adsorción. En efecto, los mesoporos representan las vías de acceso de los solutos hacia los microporos, lugar donde se lleva a cabo principalmente la adsorción (Le Cloirec y Martin, 1984).

La IUPAC (1972) también clasifica los poros del carbón en función de su diámetro en: microporos < 20 Å, mesoporos 20 - 500 Å y macroporos > 500 Å.

Le Cloirec y Martin (1984) proponen clasificar los microporos en tres categorías: maxi, medianos y mini-microporos. Los maxi microporos (25 - 100 Å) son capaces de adsorber las moléculas orgánicas más grandes y se caracterizan por su poder decolorante con respecto a la melaza. Los microporos medianos (15 - 25 Å) se distinguen por su poder decolorante con respecto a los compuestos como el azul de metileno, este índice toma en cuenta la totalidad de los maxi-microporos y los microporos medianos. Los mini-microporos (5 - 15 Å) se caracterizan por el índice de yodo que toma también en cuenta los maxi y los microporos medianos.

Características químicas

Funciones de superficie

El carbón activado se compone de carbono con una pureza entre el 80 y 95 %. Su esqueleto molecular se asemeja a las mallas del grafito que contienen además del carbono otros elementos como el hidrógeno y el oxígeno. Esos elementos se encuentran combinados formando radicales carboxílicos o radicales hidroxilos, los cuales se denominan "funciones oxigenadas de superficie".

Las funciones de superficie pueden presentar propiedades ácidas o alcalinas en función de las materias primas y de las técnicas de activación utilizadas en la fabricación del carbón activado.

Por ejemplo, el uso del CAG para remover turbiedad puede causar un incremento en la frecuencia de regeneración, como consecuencia reducir la eficiencia del CAG y la materia causante de la turbiedad, la cual es depositada en el CAG puede reducir la velocidad y capacidad de adsorción.

Uno de los usos más frecuentes del CAG en el tratamiento de agua potable es la remoción de microcontaminantes presentes en aguas superficiales y subterráneas.

Muchas de esas aguas tienen concentraciones de microcontaminantes de 0.5 a 5 % de las concentraciones de la materia orgánica natural (MON), con lo cual tanto los microcontaminantes como la MON compiten por los sitios de adsorción en la superficie del carbón activado. Además de la materia orgánica natural (MON), de la cual las sustancias húmicas componen la mayor parte, puede haber muchos químicos orgánicos sintéticos, los cuales no son identificados y compiten también por los sitios de adsorción con los microcontaminantes.

En el tratamiento de aguas, el reactor que se utiliza para poner en contacto el CAG con el agua contaminada es llamado filtro de carbón activado granular. Los términos columna, lecho fijo y adsorbedor son también aplicados a este tipo de reactores.

Para caracterizar el tamaño y tipo de operación de un adsorbedor CAG, los siguientes parámetros de diseño son usados:

- a) La velocidad del flujo volumétrico, V (es la cantidad del agua por unidad de tiempo)
- b) El volumen del lecho de carbón, V_F (es el volumen total del lecho empacado de CAG, tomando en cuenta los granos de carbón y la fracción vacía)
- c) La fracción vacía del lecho, ϵ (corresponde a la parte del volumen del lecho fijo, la cual no es ocupada por los granos de carbón activado)
- d) La velocidad del filtro, v_F , también llamada velocidad lineal superficial o rapidez de carga superficial (es la velocidad en un lecho vacío del área de sección transversal del filtro, A_F).

$$v_F = \frac{V}{A_F}$$

v_F = velocidad del filtro (m/h)

V = velocidad del flujo volumétrico (m^3/h)

A_F = área de la sección transversal del filtro (m^2)

- e) El tiempo de contacto efectivo, τ (es el tiempo de residencia dentro del lecho de CAG). Es el tiempo que está disponible para la transferencia de masa de las sustancias orgánicas desde el seno de la solución de la partícula CAG)
- f) El tiempo de contacto del lecho vacío, EBCT o t_A , es calculado a partir de la relación del volumen del lecho de carbón y la velocidad de flujo volumétrico o la longitud de lecho, l , y la velocidad en el filtro.

$$EBCT = t_A = \frac{V_F}{V} = \frac{l}{v_F} = \frac{\tau}{\varepsilon}$$

EBCT = tiempo de contacto del lecho vacío (min)

V_F = volumen del lecho de carbón (m^3)

V = velocidad del flujo volumétrico (m^3/h)

- g) El tiempo de operación del filtro, t_F (es el periodo de tiempo durante el cual el lecho de CAG ha estado en operación)
- h) El volumen producido, V_L (es el volumen de agua que ha pasado a través del filtro a un tiempo, t_F)

$$V_L = t_F V$$

V_L = volumen producido (L)

t_F = tiempo de operación del filtro (h)

Debido a que esta cantidad depende del tamaño del filtro, no permite una comparación directa entre plantas de diferente tamaño. Por lo que el volumen producido de agua es normalmente dividido entre la masa de carbón activado del lecho, con lo anterior se calcula el volumen específico producido, V_{sp} .

$$V_{sp} = \frac{V_L}{V_F \rho_F}$$

ρ_F = densidad del filtro (kg/m^3)

V_F = volumen del lecho (m^3)

El producto de estos dos parámetros corresponde a la masa seca del CAG en el filtro.

- i) Otro parámetro que permite una comparación de las eficiencias de remoción con respecto a un tamaño de lecho es determinando los volúmenes de lecho alimentados, BV.

$$BV = \frac{V_L}{V_F} = \frac{t_F}{EBCT}$$

CAPÍTULO 2

ESTUDIO EXPERIMENTAL

2. ESTUDIO EXPERIMENTAL

El objetivo principal de este trabajo fue estudiar la influencia del pretratamiento aplicado a un lixiviado de relleno sanitario sobre la eficiencia del proceso de adsorción, para la eliminación de los contaminantes orgánicos presentes en esa corriente líquida. Por otra parte, se estudió la influencia de las características del carbón activado sobre este proceso.

Los parámetros analizados fueron la demanda química de oxígeno (DQO), el color y el carbón orgánico disuelto (COD), los cuales son indicadores del contenido global de compuestos orgánicos. Estas sustancias son las que mejor remueve el proceso de adsorción.

En este capítulo se describe la metodología aplicada en el estudio del proceso de adsorción y su potencialidad de aplicación en lixiviados de rellenos sanitarios en México.

2.1. Metodología

A continuación se presentan las características del lixiviado utilizado en la experimentación, los adsorbentes estudiados, los materiales, reactivos, sistemas experimentales y las técnicas utilizadas en este estudio.

2.1.1. Materiales y reactivos

a. Lixiviado

El lixiviado que se utilizó en la experimentación fue obtenido del influente de la planta de tratamiento de los lixiviados generados en las etapas I y II del relleno sanitario Bordo Poniente, ubicada en el sitio de disposición final del mismo nombre, en la zona federal del ex-lago de Texcoco.

En la tabla 2.1 se muestran las características fisicoquímicas del lixiviado del influente de la planta de Bordo Poniente antes de la aplicación de algún pretratamiento. Los análisis fueron realizados en el laboratorio del Instituto de Ingeniería.

b. Adsorbentes

Los adsorbentes estudiados se seleccionaron de catálogos de fabricantes y proveedores con base en dos criterios: 1) representatividad y 2) características de adsorción. Como resultado de esta selección se escogieron nueve carbones activados de diferente origen.

En la tabla 2.2 se presentan las características fisicoquímicas de los diferentes carbones activados utilizados en este trabajo.

Tabla 2.1. Características fisicoquímicas del lixiviado del influente de la planta de Bordo Poniente antes de aplicar pretratamientos.

PARAMETRO	VALOR PROMEDIO
pH	8.2
Turbiedad (NTU)	54
Color (mg Pt-Co/L)	8000
DQO (mg/L)	3800
DBO (mg/L)	320
COD (mg/L)	250

De acuerdo a la literatura, los carbones activados de origen extranjero presentan altas eficiencias de remoción de microcontaminantes orgánicos. Para el caso de carbones nacionales, no se dispone de información sobre su uso y eficiencia de remoción de parámetros.

De las características de los carbones presentadas en la tabla 2.2, se puede observar que de los nueve carbones, cinco son de procedencia extranjera y los otros cuatro de procedencia nacional. Para ambas procedencias, los de origen mineral presentan densidades aparentes similares (0.5 g/mL en promedio).

Los adsorbentes que presentan mayor área específica e índice de yodo son los carbones minerales de la compañía americana CALGON. Los valores de estos parámetros permiten predecir altas eficiencias de adsorción de compuestos para estos carbones.

La mayor parte de los adsorbentes presenta activación física y los únicos dos fabricados por activación química son nacionales y de madera de pino.

El carbón más duro y más denso es el de coco. Debido a estas características se aconseja utilizarlo en filtros de carbón activado. Por el contrario, los carbones menos duros y más ligeros son los de madera (NOBRAC y CLARIMEX), por lo que no se aconseja utilizarlos en filtros de carbón.

Tabla 2.2. Características de los carbones activados utilizados en las pruebas de adsorción.

Tipo de carbón	Fabricante	País	Origen	Activación	Densidad Aparente (g/mL)	Dureza	Superficie específica (m ² /g)	Índice de iodo (mg/g)	Volumen poroso (mL/g)
BPL	CALGON	USA	MINERAL	FISICA	0.47	93	1 100	1 050	0.8
F 200	CALGON	USA	MINERAL	FISICA	0.51	80	875	900	0.7
F 400	CALGON	USA	MINERAL	FISICA	0.5	75	1 100	1 050	0.73
LQ 900	CARBICHEM	USA	MINERAL	FISICA	0.47	75	950	900	0.8
LQ 1000	CARBICHEM	USA	MINERAL	FISICA	0.47	75	1 100	1000	0.9
CG 700	NOBRAC	MEXICO	CASCARA DE COCO	FISICA	0.55	98	800	700	
MP9	NOBRAC	MEXICO	MINERAL	FISICA	0.48	---	700	---	---
MDNB	NOBRAC	MEXICO	MADERA DE PINO	QUIMICA	0.26	---	1 000	900	---
MDCL	CLARIMEX	MEXICO	MADERA DE PINO	QUIMICA	0.25	---	---	---	---

Preparación del carbón activado

Para llevar a cabo las pruebas de adsorción se utilizaron carbones activados tanto en grano como en polvo. Los carbones activados en polvo antes de ser utilizados en las pruebas de adsorción fueron lavados varias veces con agua destilada, con el fin de remover partículas que pudieran reducir la capacidad de adsorción del carbón. Posteriormente, fueron secados en una estufa a 110°C durante 48 horas y envasados en frascos de vidrio cerrados y etiquetados.

Los carbones activados en grano fueron también lavados varias veces con agua destilada y secados en una estufa a 110°C durante 48 horas. Los carbones secos fueron molidos manualmente en un mortero y el polvo obtenido fue tamizado, colectando las partículas de carbón que atravesaron la malla 200 (0.74 mm de diámetro). El polvo colectado fue lavado nuevamente con agua destilada con el fin de eliminar cenizas y posteriormente fue secado en una estufa a 110°C durante 72 horas para eliminar la humedad. Finalmente, el polvo seco se envasó en frascos de vidrio cerrados y etiquetados para usarlo posteriormente en las pruebas de adsorción.

Caracterización de los carbones por medio del microscopio electrónico

Con el fin de caracterizar los carbones activados utilizados en la experimentación, se realizó un estudio de los mismos al microscopio. El estudio se realizó en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido, marca PHILIPS XL20, que funciona con un voltaje de aceleración de 15 kvolts y está equipado con Espectroscopía de rayos X por medio de dispersión de energía (E.D.S. ó Energy Dispersed Spectroscopy). Estas características permiten al equipo realizar un análisis químico cuantitativo de las muestras observadas.

En la figura 2.1 se puede observar que los carbones que tienen la granulometría más grande son los carbones minerales MP9 NOBRAC de procedencia nacional y el LQ900 de procedencia extranjera. Esto permite predecir que dichos carbones presentarán bajas eficiencias de adsorción de contaminantes con respecto a los otros carbones presentados F400, LQ 1000, madera NOBRAC y CLARIMEX.

Los carbones activados que tienen la granulometría más pequeña y en consecuencia, la mayor área específica son el mineral F400 (extranjero), el mineral LQ1000 (extranjero) y los de madera NOBRAC y CLARIMEX (nacionales). Esto permite predecir que presentarán altas eficiencias de adsorción de contaminantes. Sin embargo, el área específica se incrementa para el carbón F400 porque la superficie de sus partículas es menos lisa que la de los otros tres carbones (figura 2.2). Además, las partículas del carbón F400 presentan una mayor cantidad de pequeños gránulos adheridos a su superficie con respecto a los otros tres carbones (figura 2.3).

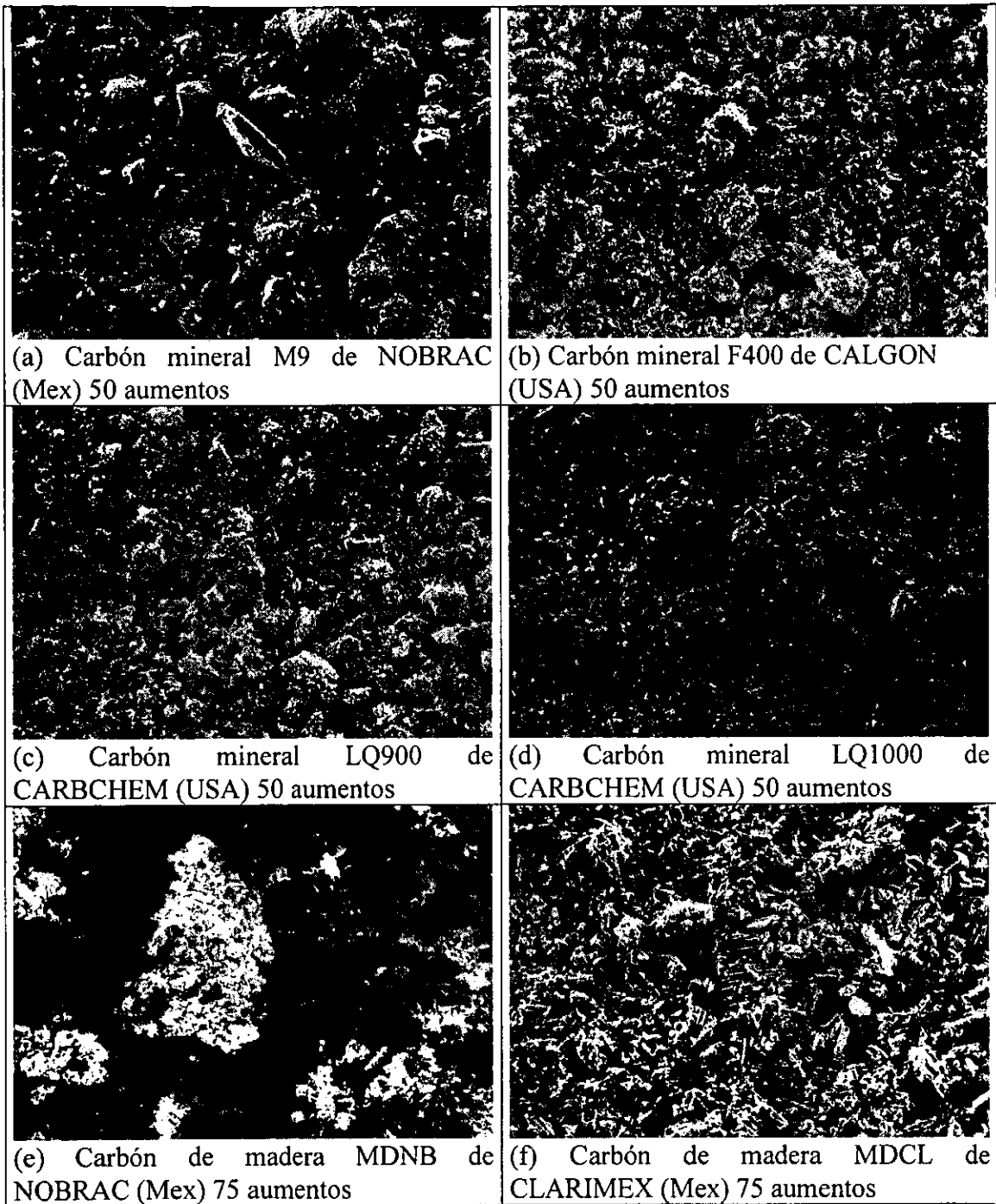


Figura 2.1 Vista general al microscopio electrónico de barrido de las partículas de seis carbones activados en polvo (CAP) de diferente origen y procedencia.

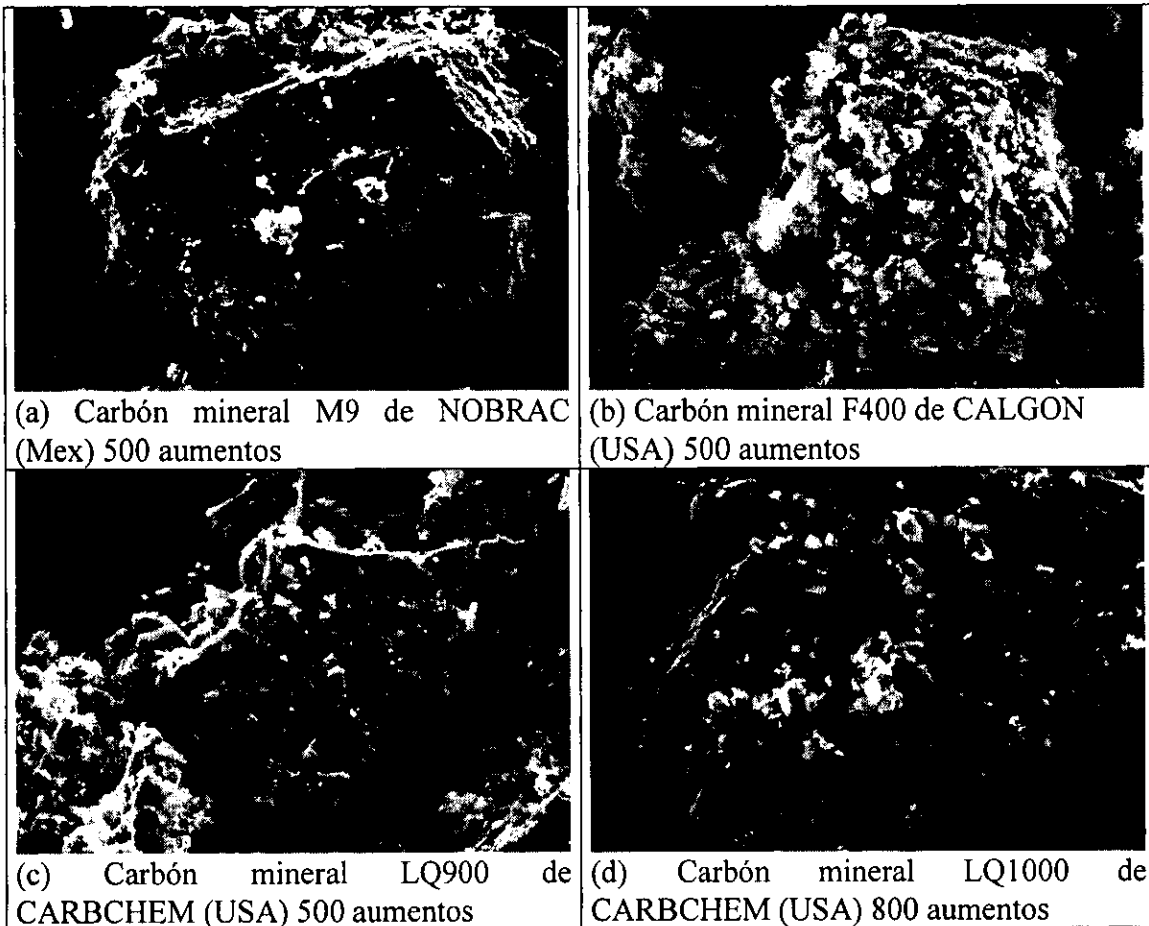


Figura 2.2 Detalles al microscopio electrónico de barrido de las partículas de cuatro carbones activados en polvo (CAP) de origen mineral.

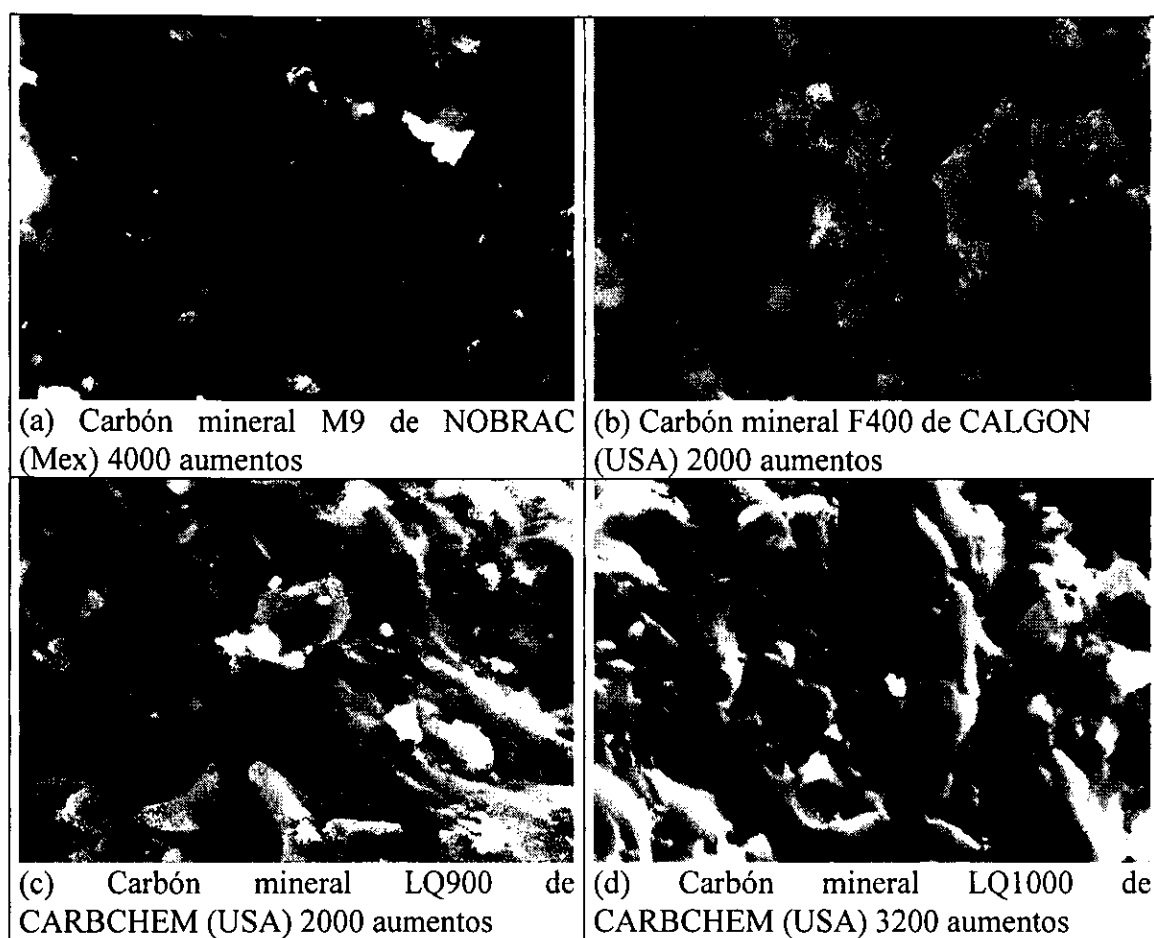


Figura 2.3 Detalles al microscopio electrónico de barrido de las superficies de cuatro carbones activados en polvo (CAP) de origen mineral.

c. Reactivos

Los reactivos utilizados en la experimentación fueron grado industrial y los utilizados en las determinaciones fisicoquímicas, grado analítico. Para el método de coagulación-floculación se utilizaron como coagulantes: sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ al 30 % en peso y cloruro férrico (FeCl_3) al 40 % en peso y para el método Fenton: peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 50 % en peso y sulfato ferroso (FeSO_4) al 25 % en peso. Para acondicionar el pH del lixiviado crudo se utilizaron ácido sulfúrico 0.1 N (H_2SO_4) y una solución de hidróxido de sodio (NaOH) con una concentración 0.1 N.

Para la cuantificación de ozono (O_3) en la fase gaseosa se usaron: tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.1 N, ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, yoduro de potasio (KI) sólido y almidón como indicador.

2.1.2 Sistemas experimentales

Los sistemas experimentales utilizados en los pretratamientos coagulación-floculación y Fenton consistieron principalmente de un equipo convencional de prueba de jarras de seis plazas y un filtro de arena con un volumen de 1.9 L. La velocidad de filtración del filtro fue de 240 mL/min. El equipo de prueba de jarras contaba con un dispositivo de agitación para regular tanto el mezclado rápido como el mezclado lento. Los reactores utilizados en este equipo fueron vasos de precipitado de 1000 mL fabricados en PYREX, en los que se colocaron las muestras a tratar.

Los efluentes obtenidos de esos dos pretratamientos fueron tratados posteriormente mediante un proceso de adsorción tanto en reactores discontinuos (batch) como en continuos (columnas empacadas con carbón activado).

Para las isotermas y cinéticas de reacción se utilizó un equipo de agitación magnética y reactores de vidrio fabricados en Pyrex de 1 L de volumen. Para la agitación, se colocaron magnetos dentro de las botellas y la velocidad fue regulada con el equipo (figura 2.4). Estas pruebas se realizaron dentro de un laboratorio, en el que no se registraban variaciones de temperatura significativas ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Para las pruebas de adsorción en reactor continuo se utilizó una columna de adsorción construida en Pyrex, con un diámetro interno de 3 cm y una altura de lecho de carbón de 27 cm. La altura total de la columna es de 50 cm, como se muestra en la figura 2.5. La columna cuenta en su parte inferior con una malla metálica, la cual funciona simultáneamente de soporte del carbón activado y de filtro del influente.

La alimentación del influente a la columna se realizó por la parte inferior mediante una bomba peristáltica. El sistema contó con puertos de muestreo a la entrada y a la salida de la columna y, éste se realizó a diferentes tiempos y en forma manual.



Fig. 2.4. Sistema experimental utilizado en las pruebas de adsorción en reactor discontinuo (batch).

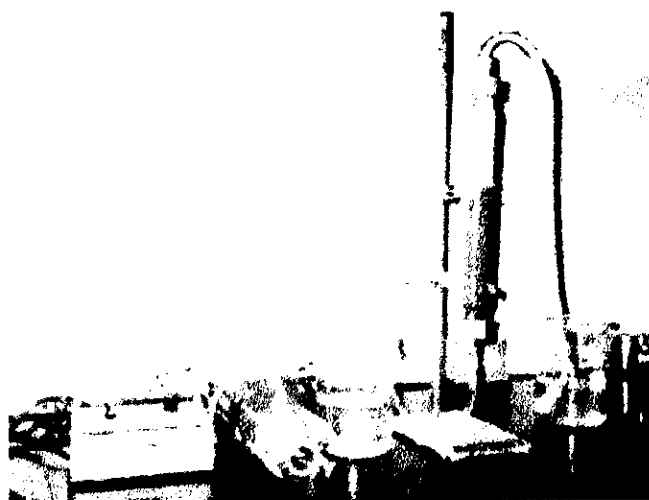


Fig. 2.5. Columna experimental utilizada en las pruebas de adsorción en reactor continuo.

El proceso de ozonación se llevó a cabo en un reactor perfectamente mezclado, de un litro de volumen útil y construido en pyrex. El sistema consta de un dispositivo (disco cilindro poroso de borosilicato de sodio) para inyectar el gas conteniendo ozono por la parte inferior del reactor.

2.1.3. Procedimiento experimental

Con el fin de dar cumplimiento a los objetivos planteados en este trabajo, primeramente se evaluaron diferentes pretratamientos en el lixiviado de Bordo Poniente. Posteriormente se evaluó la eficiencia del proceso de adsorción con carbón activado en el lixiviado pretratado. El procedimiento empleado en cada caso se describe a continuación.

Pretratamiento 1: Coagulación-floculación

Los sólidos y las partículas coloidales presentes en aguas dan origen al color y/o la turbiedad en las mismas y son difíciles de eliminar, ya que éstas requieren de periodos de tiempo muy prolongados para sedimentarse. Debido a esto, estas partículas coloidales deben agregarse y aumentar en peso y tamaño para ser eliminadas por medios físicos. Sin embargo, agregarlas tiene inconvenientes, ya que se necesita vencer las fuerzas físicas y eléctricas que las separan, además de que debe haber una colisión entre ellas para que ocurra la agregación (Weber, 1972).

La aplicación de agentes químicos ayuda a destruir dichas fuerzas y a estimular la agregación de los coloides. a este proceso se le denomina coagulación química.

La función principal del coagulante es la de suministrar iones cargados capaces de neutralizar las cargas eléctricas de la materia coloidal en el agua y causar su precipitación (Weber, 1972).

Podemos definir entonces la coagulación-floculación, como el proceso de desestabilización de las partículas, para que éstas se agreguen, aumentando en peso y tamaño, separándose del agua en flóculos.

En este proceso fisicoquímico, hay que distinguir dos aspectos fundamentales, la coagulación y la floculación como procesos diferentes pero íntimamente relacionados.

La coagulación es la desestabilización de las fuerzas eléctricas y electrostáticas que mantienen separadas a las partículas.

La floculación es la aglutinación de las partículas desestabilizadoras, mediante una acción mecánica (agitación) para que hagan contacto entre sí, formando una malla tridimensional de coágulos porosos, con un peso específico superior al del agua.

Procedimiento:

La coagulación-floculación se llevó a cabo siguiendo la metodología clásica de las pruebas de jarras. Para esta prueba se utilizaron las condiciones óptimas de pH y dosis de coagulantes encontradas en estudios previos realizados en lixiviados de Bordo Poniente en el Instituto de Ingeniería (Orta *et. al.* 1997 a,b). El procedimiento empleado se describe a continuación:

El pH del lixiviado crudo se ajustó a 5.5 - 5.75 por adición de ácido sulfúrico 0.1 N. Posteriormente, el lixiviado se puso en vasos de precipitado de 1000 mL, los cuales a su vez se colocaron en el aparato de Jarras y, se agitó el lixiviado a 100 rpm. Después se adicionaron simultáneamente los coagulantes: sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) y cloruro férrico (FeCl_3) en dosis de 600 mg/L y 800 mg/L respectivamente.

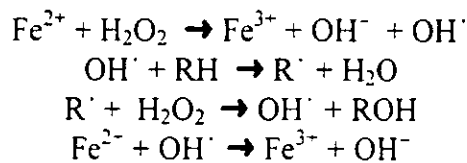
La mezcla se agitó durante 1 minuto a 100 rpm, luego se disminuyó la agitación a 30 rpm durante 30 minutos. Al término de este tiempo se suspendió la agitación y, se dejaron sedimentar los flóculos durante 30 minutos.

Posteriormente se separó el sobrenadante, el cual se sometió a una filtración en arena y, finalmente al filtrado se le aplicó un proceso de adsorción con carbón activado. Una parte del sobrenadante filtrado se colectó para realizarle análisis fisicoquímicos (pH, color, turbiedad, DQO, DBO, CE, COT).

Pretratamiento 2: Método Fenton

El método Fenton es un tratamiento que integra en una sola etapa los procesos de coagulación-floculación y de oxidación para la remoción de contaminantes.

El principio de este método se basa en la generación de radicales hidroxilos y otros radicales orgánicos (RO_2^{\cdot}) con el fin de facilitar la oxidación orgánica. Estas especies oxidantes se generan como un resultado de la reacción de los iones Fe^{2+} con el peróxido de hidrógeno.



La presencia en el medio de Fe^{3+} permite inferir que el proceso de coagulación tiene también una influencia en la remoción de compuestos orgánicos. Actualmente, este tratamiento se utiliza con éxito para la remoción de compuestos recalcitrantes contenidos en lixiviados de rellenos sanitarios (Gau y chang, 1996; Loizidou *et. al.*, 1993).

Desde el punto de vista técnico-económico este método es interesante debido a que el proceso se realiza en un solo reactor de una planta de tratamiento de aguas.

Procedimiento:

Con el fin de limitar el número de variables estudiadas y de determinar el número de experimentos necesarios para obtener resultados representativos, se aplicó un diseño experimental (ver anexo A), el cual permitió obtener las condiciones óptimas de pH y dosis de coagulantes desde el punto de vista económico y de eficiencia del proceso. El procedimiento experimental para este pretratamiento consistió en lo siguiente:

El pH del lixiviado crudo se ajustó a 3.37 por adición de ácido sulfúrico 0.1 N.

El lixiviado ajustado se puso en vasos de precipitado de 1000 ml y se agitó el lixiviado a 80 rpm en el equipo de prueba de jarras. Después se adicionaron simultáneamente los coagulantes: peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y sulfato ferroso ($FeSO_4$) en dosis de 1000 mg/L respectivamente.

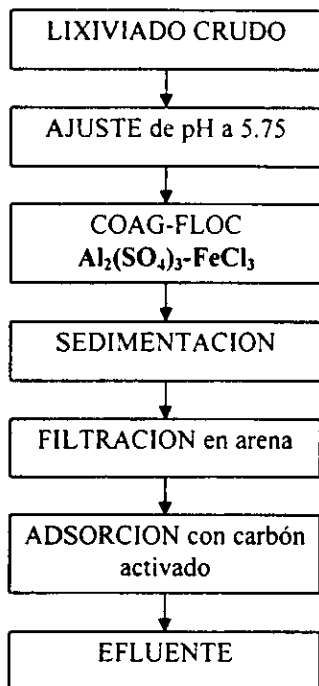
La mezcla se dejó agitar durante 10 minutos a 80 rpm, luego se disminuyó la agitación a 30 rpm durante 30 minutos. Al término de este tiempo, se suspendió la agitación y se dejaron sedimentar los flóculos durante 30 minutos.

Posteriormente, se separó el sobrenadante y, con el objeto de poder comparar los dos pretratamientos, se realizó un ajuste de pH al sobrenadante de Fenton hasta 5.15 aproximadamente (que es el pH del sobrenadante de coagulación-floculación). Para el ajuste de pH se utilizó una solución de hidróxido de sodio 0.1 N.

Finalmente, el sobrenadante se filtró en arena y, a una parte del sobrenadante filtrado se le realizaron análisis fisicoquímicos (pH, color, turbiedad, DQO, DBO, CE, COT) y al resto se le aplicó un post-tratamiento con carbón activado.

En la figura 2.6 se ilustran de manera resumida, los dos pretratamientos aplicados al lixiviado crudo.

PRETRATAMIENTO 1



PRETRATAMIENTO 2

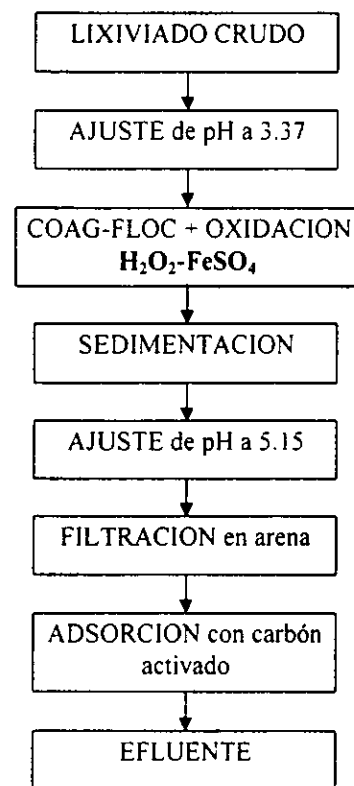


Fig. 2.6 Pretratamientos (C-F y FE) aplicados al proceso de adsorción para el lixiviado crudo.

Pretratamiento 3: Coagulación-floculación + ozonación:

En este método de tratamiento los procesos de coagulación-floculación y de oxidación se manejan en diferentes etapas.

El proceso de coagulación-floculación es el primer proceso que se aplica con el fin de remover partículas suspendidas y eliminar la contaminación coloidal. Sin embargo, después de este proceso todavía quedan compuestos orgánicos difíciles de remover, como los de alto peso molecular. El ozono se aplica en forma posterior para facilitar la oxidación orgánica de dichos compuestos. Los productos que se originan en este proceso son CO_2 , H_2O o moléculas simples que son fáciles de remover.

Procedimiento:

El procedimiento aplicado para el proceso de coagulación-floculación es el descrito en el pretratamiento 1.

En el proceso de ozonación se controlaron tres parámetros: pH, tiempo de contacto y dosis de ozono. Los valores de estos parámetros se determinaron con base en la aplicación de un diseño experimental, el cual está indicado en el anexo B. Este diseño se desarrolló para obtener un modelo matemático que permitiera determinar los valores de los parámetros mencionados para dos condiciones:

- 1) máxima oxidación de moléculas de compuestos (mineralización o CO_2)
- 2) oxidación parcial de moléculas (subproductos de ozonación)

Estas condiciones permitieron determinar si el proceso de adsorción se ve favorecido en cada caso.

Los resultados obtenidos del diseño experimental permitieron observar que el único parámetro que influye de manera significativa en el proceso de ozonación del lixiviado es el pH, para los intervalos estudiados. Determinados los valores, se procedió a ajustar el pH del lixiviado clarificado a un valor de 5, para el caso de la oxidación parcial, o de 8 para la oxidación completa de compuestos.

Posteriormente, este lixiviado acondicionado se introdujo en el reactor de ozonación, en el cual se ozonó durante 15 minutos con una dosis de ozono de 100 mg O_3 / L.

Finalmente, los efluentes de este proceso se sometieron a una adsorción con carbón activado, con un ajuste previo de pH a 5.5, con NaOH 0.1 N.

La figura 2.7 muestra de manera resumida, el pretratamiento de ozonación aplicado al lixiviado crudo.

Proceso de adsorción con carbón activado:

En la aplicación del proceso de adsorción al tratamiento de líquidos se deben llevar a cabo pruebas tanto en reactores discontinuos (batch) como en reactores continuos (columnas empacadas). En las pruebas en reactores discontinuos se estudian por una parte, las cinéticas de adsorción y, por otra, las isotermas de adsorción. El cálculo de las isotermas de adsorción determina la capacidad teórica de adsorción de un determinado contaminante por medio del carbón activado (Metcalf y Eddy, 1991).

Las pruebas en reactores continuos tienen como objetivo determinar las eficiencias de tratamiento obtenidas en condiciones batch.

La eficiencia del proceso de adsorción es función de las características fisicoquímicas del agua tratada y de las características del adsorbente.

Procedimiento:

A continuación se describen los procedimientos empleados en los experimentos en régimen discontinuo y continuo:

PRETRATAMIENTO 3

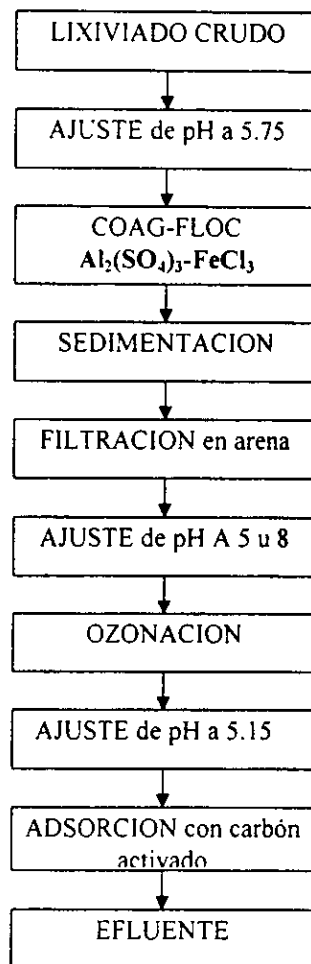


Fig. 2.7 Pretratamiento de ozonación aplicado al proceso de adsorción para el lixiviado crudo

a. Reactor discontinuo (batch)

Los experimentos consistieron en la determinación de las isotermas y cinéticas de adsorción de los filtrados de los lixiviados tratados por los métodos de coagulación-floculación y Fenton. Para estos experimentos se utilizaron reactores de PYREX de 1 L de capacidad. El procedimiento empleado fue el siguiente:

Isotermas de adsorción:

En cada reactor se depositaron 500 ml del sobrenadante tratado y se les añadió a cada uno una dosis diferente de carbón activado: 0.5, 1, 3, 5 y 7 g/L respectivamente. Los reactores se taparon para evitar evaporaciones de la fase líquida. Posteriormente la mezcla se agitó durante 24 horas a 80 rpm en el equipo de agitación magnética, con la ayuda de magnetos metálicos.

Al término de este tiempo se dejó sedimentar el carbón, se filtró el sobrenadante sobre papel filtro Watman GF/A de 24 mm de diámetro de poro y se analizaron las muestras generadas. Los parámetros fisicoquímicos analizados fueron: pH, turbiedad, Color, DQO, Conductividad Eléctrica.

El procedimiento anteriormente descrito se aplicó para los 9 tipos diferentes de carbones activados empleados.

Cinética de adsorción:

En cada reactor se depositaron 500 ml del sobrenadante tratado y se les añadió a cada uno una dosis de 2 g/L de carbón activado LQ1000, el cuál se seleccionó con base a su dureza y eficiencia de remoción de color y DQO). Los reactores se taparon y se agitó la mezcla a 80 rpm en el equipo de agitación magnética, con la ayuda de magnetos metálicos.

Una vez que se inició la agitación, se tomaron muestras en intervalos de tiempo muy pequeños (aproximadamente cada 5 minutos) durante la primera hora. Estas muestras se filtraron sobre papel filtro Watman GF/A de 24 mm de diámetro, para eliminar las partículas de carbón y se les determinó el Color y la DQO. Los intervalos de tiempo de los muestreos se fueron espaciando de acuerdo al comportamiento de los valores de los parámetros obtenidos. El muestreo se detuvo una vez que los valores de los parámetros permanecieron constantes con el tiempo.

b. Reactor continuo (columna)

El carbón activado utilizado en esta prueba se seleccionó con base a su dureza, eficiencia en cuanto a remoción de color y DQO determinada en las pruebas de adsorción en reactor batch y la disponibilidad del material. Para los experimentos se utilizaron los sobrenadantes filtrados de los lixiviados tratados por los métodos de coagulación-floculación y Fenton. Para estos experimentos se utilizó una columna de vidrio de 50 cm de altura. El procedimiento se explica a continuación:

La columna se empacó con el carbón activado hasta una altura de lecho de 27 cm, lo cual arrojó un peso de 71 g de carbón.

Una vez empacado el carbón, se alimentó el sobrenadante tratado a la columna con la ayuda de una bomba peristáltica de 6-600 rpm, con un tiempo de contacto de 15 minutos. Para ese tiempo el gasto correspondiente fue de 0.42 L/h.

En el momento en que el sobrenadante comenzó a salir por la parte superior de la columna, se inició el muestreo, tomando las primeras muestras durante cortos periodos de tiempo y alargando los periodos de muestreo según el comportamiento de los datos obtenidos, hasta obtener la curva de saturación para el carbón utilizado.

2.1.4 Técnicas analíticas.

Las técnicas analíticas empleadas en las determinaciones de los parámetros fisicoquímicos se llevaron a cabo de acuerdo con lo estipulado en el Standar Methods for Analysis of Water and Wastewater.

La tabla 2.3 muestra un resumen de las técnicas analíticas empleadas, así como el método y el equipo utilizado en las mismas.

Tabla 2.3. Técnicas analíticas, métodos y equipo utilizado.

PARAMETRO	METODO	EQUIPO
pH	Potenciométrico	Potenciómetro marca Cole Parmer Mod. 05669-2
Turbiedad	Nefelométrico	Turbidímetro HACH Mod. 2100P
Color	Nefelométrico	Espectrofotómetro HACH DR-2000 Mod. 44863-00
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Oxidación con KMnO_4 (digestión) y lectura en espectrofotómetro	Digestor HACH Mod. 45600-00 Espectrofotómetro HACH DR-2000 Mod. 44863-00
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	Medición de oxígeno disuelto con membrana	Oxímetro YSI Mod. 54-A
Carbono Orgánico Total (COT)	Infrarrojo	Analizador Beckman Industrial Mod. 915-B
Conductividad Eléctrica	Electrométrico	Conductímetro HACH (Conductivity/TDS Meter) Mod. 44600
Sólidos Disueltos Totales (SDT)	Electrométrico	Conductímetro HACH (Conductivity/TDS Meter) Mod. 44600

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en la evaluación del proceso de adsorción como etapa de pulimiento, para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios estabilizados. El estudio del proceso de adsorción consistió en la determinación del tipo de carbón activado y del pretratamiento fisicoquímico óptimo para lixiviados de rellenos sanitarios.

En la parte experimental, se realizaron pruebas de adsorción para los efluentes de tres diferentes tipos de pretratamiento: coagulación-floculación (C-F), Método Fenton (FE) y coagulación-floculación-ozonación (C-F+O₃).

Los experimentos se realizaron a nivel laboratorio en régimen discontinuo y continuo. Las pruebas en discontinuo permitieron seleccionar principalmente el tipo de carbón activado (CA) más eficiente. En cuanto a la selección del pretratamiento óptimo se realizó con base en los resultados obtenidos en reactor discontinuo y continuo con el CA.

La eficiencia del proceso se evaluó en términos de la remoción de parámetros fisicoquímicos globales (color, DQO y COD).

Los lixiviados con los que se realizaron los experimentos se tomaron en diferentes muestreos y en diferentes fechas, por lo que en este estudio se manejaron dos situaciones diferentes: época de estiaje y época de lluvia. Con los lixiviados muestreados durante la época de estiaje se realizó una comparación entre los métodos de coagulación-floculación y Fenton para evaluar su influencia sobre el proceso de adsorción. Con los lixiviados muestreados durante la época de lluvia se evaluó la influencia de una preozonación, posterior a la coagulación-floculación, con el objeto de saber si esto mejora la eficiencia del proceso de adsorción.

Los resultados obtenidos en reactor discontinuo y continuo se presentan a continuación:

3.1 PROCESO DE ADSORCIÓN EN REACTOR DISCONTINUO (Batch)

3.1.1 Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción de color y DQO obtenidas con el carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación (C-F) y Fenton (FE) se muestran en las figuras 3.1 y 3.2 respectivamente. Los resultados se presentan en términos de la capacidad de adsorción "q" de cada parámetro en función del tiempo de contacto entre las fases líquida y sólida.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las figuras 3.1 y 3.2, se observa que el tiempo necesario para alcanzar el pseudoequilibrio entre las fases sólida y líquida es de 24 horas. Este tiempo fue utilizado para obtener las isotermas de adsorción.

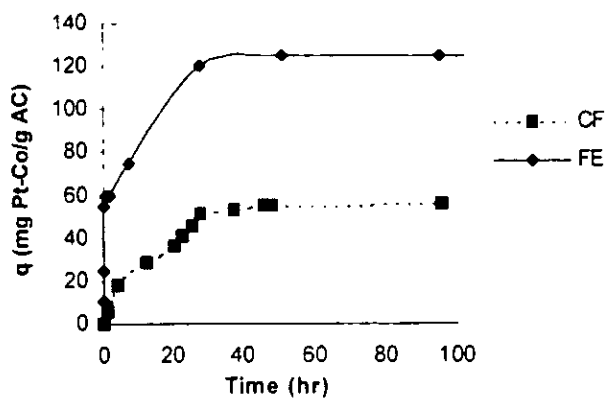


Fig. 3.1 Evolución de la capacidad de adsorción de color en función del tiempo, obtenida con el carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación (C-F) y Fenton (FE).

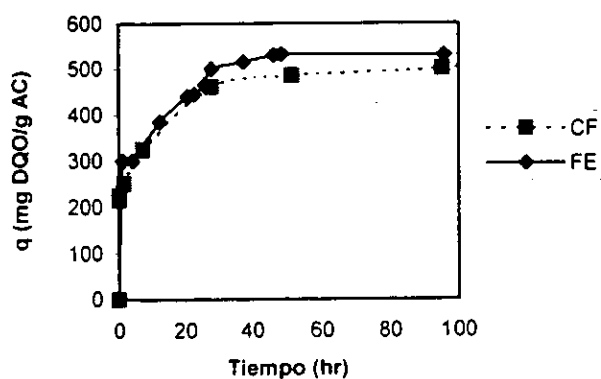


Fig. 3.2 Evolución de la capacidad de adsorción de DQO en función del tiempo, obtenida con el carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación (C-F) y Fenton (FE).

3.1.2 Coagulación-Floculación (C-F) y Método Fenton (FE) como pretratamientos del proceso de adsorción.

La tabla 3.1 presenta las características fisicoquímicas del lixiviado crudo y de sus efluentes en cada etapa para los dos pretratamientos aplicados al proceso de adsorción.

Tabla 3.1. Características fisicoquímicas de los influentes y efluentes obtenidos de los pretratamientos de C-F y FE aplicados al proceso de adsorción en reactor batch.

Parámetro	Lix. Crudo	Coagulación-floculación		Método Fenton		
		Lix. clarificado (C-F)	Lix. clarificado (C-F) y filtrado en arena	Lix. clarificado oxidado (FE)	Lix. clarificado oxidado (FE) ajustado	Lix. clarificado oxidado (FE) y filtrado en arena
pH	8.2	5.13	5.25	3.11	5.13	5.23
Turbiedad (NTU)	53.9	27.8	13.4	20	-	7.5
Color (mg Pt-Co/L)	8000	746	446	690	2020	1080
DQO (mg O ₂ /L)	3800	1660	1590	1575	1975	1940
Conduct. Eléctrica (mS/cm)	41.2	46.7	48.3	32.3	34.7	35.2
SDT (g/L)	16.7	17.8	18.3	16.7	18.5	19.6

Los resultados de la tabla 3.1 muestran que, antes de ajustar el pH a 5.13, el método Fenton (FE) es más eficiente que el método de C-F en cuanto a remoción de color y DQO en reactor batch. Esto puede deberse a que al oxidarse las moléculas mediante el método FE, se logra una degradación de las mismas, con lo cual se aumenta significativamente su remoción.

Sin embargo, con el objeto de comparar los dos pretratamientos del proceso de adsorción bajo condiciones similares, en el caso de Fenton (FE) se realiza un ajuste de pH de 3.11 a 5.13 al efluente de este proceso. Esto hace que se vea afectada su calidad con un aumento considerable de color de 690 a 1080 mg Pt-Co/L, incluso después de la filtración en arena. Lo anterior se debe a que probablemente el hierro (Fe⁺³) en exceso le imparte color al sobrenadante a pH=5.

Analizando los dos pretratamientos después de la filtración en arena, se observa que el método de coagulación-floculación es más eficiente que el método Fenton en cuanto a remoción de color. Con el primero se logra reducir el color de 8000 mg/L a 446 mg/L, lo que representa el 94.5 % de eficiencia de remoción de color. Con el método Fenton se logra solamente una reducción de color de 8000 mg/L a 1080 mg/L, lo cual representa el 86.5 % de eficiencia de remoción.

A pesar de que la eficiencia de remoción de color disminuye después del ajuste de pH para el método FE, los productos resultantes de la oxidación podrían presentar características fisicoquímicas que los hagan más adsorbibles al CA, lo cual permitiría obtener una mejor eficiencia de remoción de estos productos de oxidación (DQO) por medio del proceso de adsorción con CA. Lo anterior se comprobará en los puntos siguientes.

Para evaluar la eficiencia del proceso de adsorción, para diferentes carbones activados, se utilizaron los efluentes de la filtración sobre arena de los pretratamientos de coagulación-floculación (C-F) y Fenton (FE).

La representación y análisis de los resultados se realizó con base en los valores determinados para las constantes de las isotermas de Freundlich (K , $1/n$). Los resultados calculados a partir de datos experimentales de remoción de color y DQO se presentan en las tablas 3.2 y 3.3 respectivamente.

De acuerdo con los valores de la tabla 3.2, se observa que la mayoría de los resultados experimentales se ajustan bien al modelo de Freundlich. Los coeficientes de regresión (r^2) se sitúan entre 0.832 y 0.99 con un valor promedio de 0.927. Estos valores son aceptables considerando que se trata de mezclas de compuestos orgánicos y no de un solo compuesto. Existe una excepción para el caso de los carbones activados minerales M9 de NOBRAC (de origen nacional) y para el BPL de CALGON (de origen extranjero) cuyos coeficientes fueron tan bajos, que no se presentan en esta tabla para evitar confusión al comparar los valores de K y $1/n$ de todos los carbones.

La tabla 3.3 muestra los valores de los coeficientes de regresión del modelo de Freundlich para la remoción de DQO. Como en el caso del color, los resultados experimentales se adaptan satisfactoriamente al modelo.

Tabla 3.2 Constantes de los modelos de adsorción de Freundlich para la remoción de color, para los lixiviados pretratados por C-F y FE en reactor batch

TIPO DE AGUA	TIPO DE CARBÓN	MODELO DE FREUNDLICH		
		K	1/n	r ²
Lixiviado Clarificado (C-F)	F400	6.5 E-3	1.87	0.936
	F200	5.4 E-2	1.23	0.832
	MD(NB)	1.6 E-4	2.53	0.990
	MD(CL)	7.3 E-4	2.27	0.924
	LQ1000	5.1 E-1	0.88	0.937
	LQ900	5.6 E-1	0.75	0.909
	CG700	2.9 E-1	0.97	0.897
	BPL	-	-	-
	M9	-	-	-
Lixiviado Clarificado Oxidado (Fenton)	F400	1.26 E-1	1.64	0.956
	F200	2.40 E-2	1.79	0.850
	MD(NB)	2.90 E-2	1.54	0.985
	MD(CL)	6.70 E-4	0.69	0.910
	LQ1000	5.68 E-1	1.89	0.985
	LQ900	1.08 E-2	1.60	0.960
	CG700	2.84 E-2	2.54	0.926
	BPL	-	-	-
	M9	-	-	-

En la tabla 3.3 se observa que los valores de los coeficientes se sitúan en el intervalo de (0.82-0.994) con un valor promedio de 0.936. Estos valores son mejores que los obtenidos para el color debido probablemente a que se tienen menos errores en la medición de la DQO.

Partiendo de la hipótesis de que todos los compuestos representados por el color y la DQO poseen características fisicoquímicas similares, los valores de K y n permiten analizar el comportamiento del conjunto de estas sustancias con respecto a un carbón activado dado. De manera general, conforme el valor de K aumenta, la capacidad de adsorción del carbón se incrementa para un compuesto dado. La pendiente (1/n) caracteriza la variación de la capacidad de adsorción en función de la concentración al equilibrio. Para un mismo valor de K, y a una pendiente mayor, mejor será la capacidad de adsorción del carbón activado para concentraciones residuales de soluto.

Tabla 3.3 Constantes de los modelos de adsorción de Freundlich para la remoción de DQO, para los lixiviados pretratados por C-F y FE en reactor batch

TIPO DE AGUA	TIPO DE CARBÓN	MODELO DE FREUNDLICH		
		K	1/n	r ²
Lixiviado Clarificado (C-F)	F400	6.38 E-7	2.85	0.959
	F200	7.27 E-3	0.82	0.961
	MD(NB)	6.19 E-4	1.67	0.832
	MD(CL)	2.25 E-5	2.24	0.942
	LQ1000	3.81 E-4	1.92	0.941
	LQ900	1.64 E-5	2.23	0.972
	CG700	5.47 E-3	1.54	0.994
	BPL	7.50 E-1	0.72	0.820
	M9	4.55 E-1	0.71	0.972
Lixiviado Clarificado Oxidado (Fenton)	F400	5.21 E-5	2.08	0.993
	F200	6.54 E-1	0.75	0.900
	MD(NB)	3.41 E-8	3.03	0.977
	MD(CL)	4.90 E-15	6.49	0.942
	LQ1000	1.78 E-2	1.28	0.947
	LQ900	8.69 E-4	1.77	0.957
	CG700	2.01 E-4	1.83	0.952
	BPL	6.13 E-9	4.16	0.941
	M9	1.19 E-20	9.96	0.847

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, si se comparan los valores de K para el color y DQO para los dos influentes tratados, se observa que en la mayoría de los casos, el lixiviado pretratado por FE presenta los valores de K más altos, así como los valores de 1/n más pequeños. Es decir, es el influente que contiene compuestos más adsorbibles que el influente pretratado por el método C-F.

Con la oxidación de la materia orgánica se obtuvo una mayor eficiencia de la adsorción para el método Fenton. La fragmentación de la materia orgánica en compuestos más pequeños produce que dichos compuestos tengan un mejor acceso hacia los poros de los carbones activados y, por consecuencia, una mayor eficiencia de la adsorción. Sin embargo, el influente de C-F puede ser tratado por adsorción para remover DQO y color con eficiencias aceptables para todos los carbones activados utilizados, excepto para los carbones minerales M9 y BPL.

3.1.3 Influencia de las características del carbón activado sobre la adsorción

Los resultados obtenidos en el proceso de adsorción de color y DQO con diferentes carbones activados para cada tipo de influente se representan de forma gráfica a continuación:

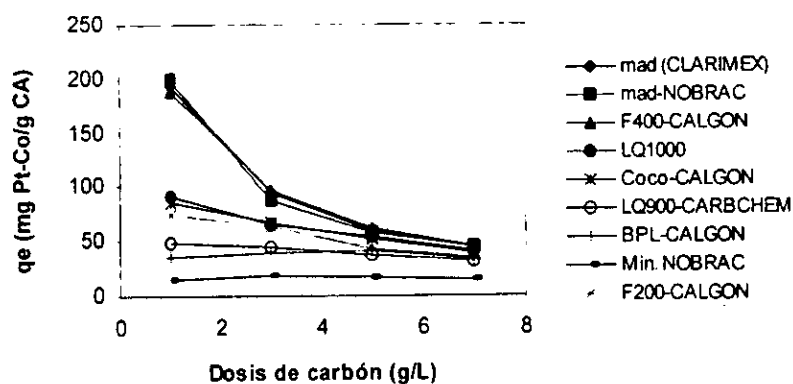


Fig. 3.3 Capacidades de adsorción de color al equilibrio para el lixiviado pretratado por coagulación-floculación (C-F) tratado con varios carbones activados.

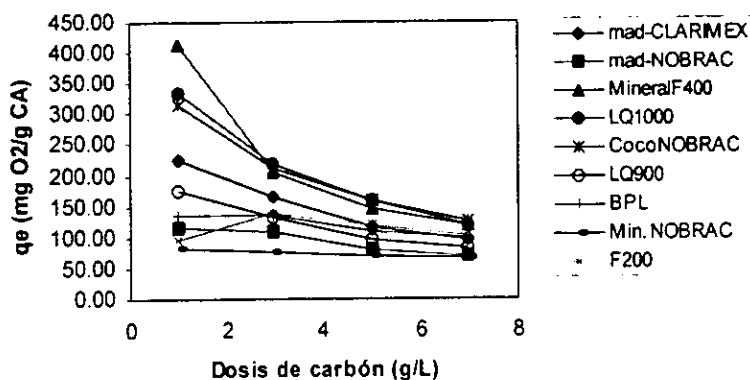


Fig. 3.4 Capacidades de adsorción de DQO al equilibrio para el lixiviado pretratado por coagulación-floculación (C-F) tratado con varios carbones activados.

Como se observa en las figuras 3.3 y 3.4, en el intervalo de 1 a 3 g/L existen diferencias importantes en la capacidad de adsorción al equilibrio (q_e) para los diferentes carbones activados aplicados al lixiviado clarificado (C-F). Para dosis aplicadas entre 3 y 7 g/L los resultados de la capacidad de adsorción al equilibrio, tanto del color como de la DQO son comparables para los nueve carbones activados aplicados.

Para el lixiviado pretratado por C-F, el carbón más eficiente para remover color y DQO es el mineral F400. En segundo lugar de eficiencia de remoción se encuentran los carbones activados de madera NOBRAC y CLARIMEX, el LQ1000 y el CG-700. Sin embargo, los carbones activados de madera no son buenos candidatos para utilizarse en filtros de carbón activado debido a su baja dureza.

El carbón activado menos eficiente para tratar este tipo influente es el mineral M9. Este carbón presenta capacidades de adsorción al equilibrio muy bajas con respecto a los demás carbones activados evaluados.

Los resultados de la capacidad de adsorción al equilibrio para el lixiviado pretratado por el método Fenton (FE) se presentan a continuación:

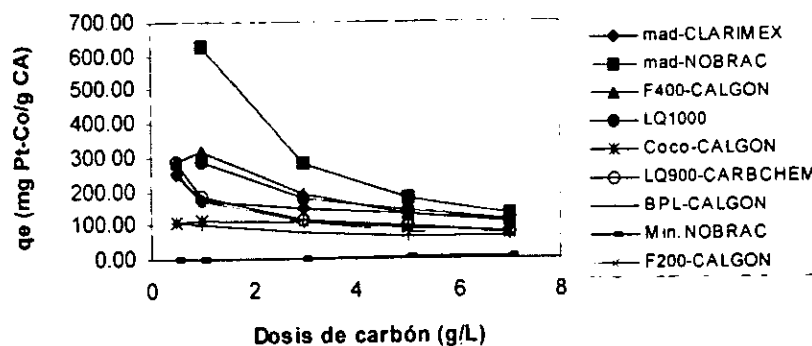


Figura 3.5 Capacidades de adsorción de color al equilibrio para el lixiviado pretratado por Fenton (FE) tratado con varios carbones activados.

Los resultados de la capacidad de adsorción al equilibrio (q_e) muestran que en el intervalo de 1 a 3 g/L existen diferencias importantes para los diferentes carbones activados. Sin embargo, para dosis entre 3 y 7 g/L los resultados de la capacidad de adsorción al equilibrio son comparables para los nueve carbones activados aplicados.

Para el lixiviado pretratado por Fenton el carbón activado más eficiente para remover color es el de madera NOBRAC. Sin embargo, como se presentó anteriormente este carbón no es un buen candidato en filtros de carbón activado. En segundo lugar se encuentran los carbones activados LQ1000, F400, LQ900 y CG 700 (figura 3.5). En el caso de la remoción de DQO, el carbón más eficiente es el mineral BPL, como se observa en la figura 3.6. En segundo lugar se tienen los tres carbones: LQ900, CG700 y LQ 1000. El carbón menos eficiente para remover color es el mineral M9, ya que presenta capacidades de adsorción al equilibrio casi nulas con respecto a los otros carbones evaluados.

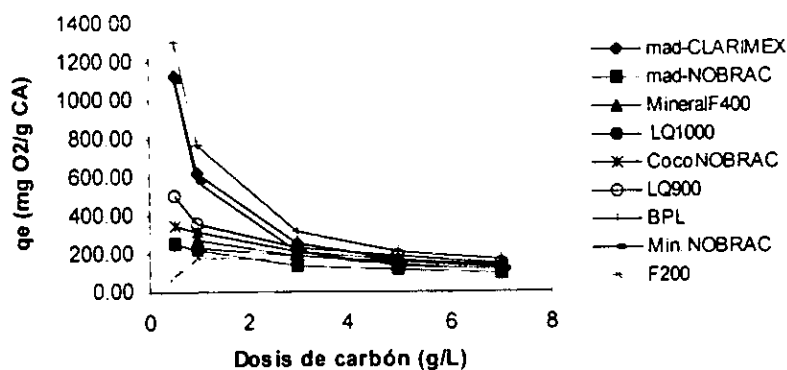


Figura 3.6 Capacidades de adsorción de DQO al equilibrio para el lixiviado pretratado por Fenton (FE) tratado con varios carbones activados.

De manera general, se puede decir que para los dos influentes de C-F y FE tratados con los diferentes carbones activados existen cuatro carbones que son los más eficientes: mineral F400, el de madera NOBRAC, el CG 700 y el mineral LQ1000. Sin embargo, el carbón mineral LQ1000 es el mejor carbón de los cuatro para remover color y DQO, tanto en el lixiviado pretratado por C-F como en el pretratado por FE.

3.1.4 Influencia de una preozonación al proceso de adsorción.

La evaluación de los métodos Fenton (FE) y coagulación-floculación (C-F) demostró que con este último se obtiene una mejor calidad del efluente. Con el objeto de evaluar si el proceso de adsorción se ve favorecido con una preozonación del lixiviado clarificado (C-F), se trabajaron dos condiciones: una oxidación completa de las moléculas (mineralización ó transformación completa a CO_2) y una oxidación parcial de las moléculas (subproductos intermediarios de ozonación).

En el proceso de ozonación se controlaron tres parámetros: pH, tiempo de contacto y dosis de ozono. Los valores de estos parámetros se determinaron con base en la aplicación de un diseño experimental, el cual está indicado en el anexo B. Este diseño se desarrolló para obtener un modelo matemático que permitiera determinar los valores de los parámetros mencionados para las dos condiciones de oxidación.

Los lixiviados con los que se realizaron estas pruebas fueron muestreados durante la época de lluvia, por lo que presentan características más diluidas que aquellos con los que se evaluaron los métodos Fenton (FE) y de C-F. La tabla 3.4 presenta las características fisicoquímicas del lixiviado crudo y del efluente de ozonación al proceso de adsorción.

En esta parte del estudio se evaluaron únicamente los cuatro carbones activados más eficientes seleccionados en el apartado 3.1.4, es decir, el F400, el de madera NOBRAC, el CG 700 y el mineral LQ1000.

Tabla 3.4 Características fisicoquímicas de los influentes y efluentes obtenidos del pretratamiento de ozonación aplicado al proceso de adsorción.

Parámetro	Lix. Crudo	Lix. clarificado (C-F)	Lix. clarificado (C-F) y filtrado en arena	Lix. clarificado (C-F) y filtrado en arena, pretratado con Ozono
PH	8.38	5.5	5.5	5.5 (Oxid. parcial) 8.0 (Oxid. completa)
Turbiedad (NTU)	10.8	7.25	-	-
Color (mg Pt-Co)	2370	189	173 (Oxid. parcial) 150 (Oxid. completa)	73 (Oxid. parcial) 63 (Oxid. completa)
DQO (mg O ₂ /L)	2000	790	684 (Oxid. parcial) 760 (Oxid. completa)	1078 (Oxid. parcial) 542 (Oxid. completa)
SDT (g/L)	8.65	10.55	10.27	-

En la tabla 3.4 se observa que con la C-F se logra una importante remoción de color y DQO (92 y 60.5 % respectivamente). Después de la oxidación parcial, el color disminuye de 173 a 73 mg Pt-Co/L (57.8 % de remoción); la DQO presenta un aumento de 684 a 1078 mgO₂/L, lo cual puede deberse a que al fragmentarse por oxidación las moléculas en compuestos más simples, éstas se pueden cuantificar de manera más eficiente por la técnica analítica de la DQO.

En el caso de la oxidación completa, el color disminuye de 150 a 63 mg Pt-Co/L y la DQO de 760 a 542 mg O₂/L, lo cual representa el 58 % y 28.7 % de remoción respectivamente. La mayor eficiencia de remoción para el color y la DQO se logra después de la oxidación completa, sin embargo, es importante analizar lo que ocurre en el proceso de adsorción de cada efluente de ozonación para evaluar si conviene o no la preozonación y en dado caso si es parcial o total. Este análisis se presenta a continuación.

Para evaluar la eficiencia del proceso de adsorción con los cuatro carbones activados se utilizaron los siguientes efluentes: el obtenido de la filtración sobre arena del pretratamiento de C-F y el obtenido del pretratamiento de C-F + ozonación (CFO) a dos pH (5.5 y 8.0).

La representación y análisis de los resultados se realizó con base en los valores determinados para las constantes de la isoterma de Freundlich ($K, 1/n$). Los resultados calculados a partir de datos experimentales de remoción de color y DQO se presentan en las tablas 3.5 y 3.6 respectivamente.

Utilizando el criterio planteado en el apartado 3.3.1. de que conforme el valor de K aumenta, la capacidad de adsorción del carbón se incrementa para un compuesto dado, se observa en la tabla 3.5 que la mayoría de los resultados experimentales se ajustan bien al modelo de la isoterma de Freundlich. Para el color, los coeficientes de regresión (r^2) se sitúan entre 0.841 y 0.992 con un valor promedio de 0.945.

Tabla 3.5 Constantes de los modelos de adsorción de Freundlich para la remoción de color, para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación + ozonación (CFO) en reactor batch.

TIPO DE AGUA	TIPO DE CARBÓN	MODELO DE FREUNDLICH		
		K	1/n	r^2
Lixiviado (C-F), filtrado en arena (pH = 5.5)	MD(NB)	2.08	1.08	0.992
	CG700	1.16	0.84	0.925
	F400	0.516	0.65	0.938
	LQ1000	4.08	0.93	0.973
Lixiviado C-F Filtrado en arena y ozonado (pH = 5.5)	MD(NB)	7.60	0.93	0.987
	CG700	9.25	0.51	0.985
	F400	8.43	0.40	0.987
	LQ1000	8.51	0.33	0.979
Lixiviado (C-F), filtrado en arena (pH = 8.0)	MD(NB)	1.78	1.06	0.985
	CG700	0.306	1.28	0.942
	F400	1.01	0.77	0.943
	LQ1000	1.67	0.51	0.950
Lixiviado C-F filtrado en arena y oxidado con ozono (pH = 8.0)	MD(NB)	5.93	0.32	0.841
	CG700	6.58	0.48	0.846
	F400	4.40	0.85	0.932
	LQ1000	7.94	0.57	0.918

También se observa de la tabla anterior, que en ambos casos (pH = 5.5 y pH = 8.0) la ozonación mejora el proceso de adsorción, ya que los valores de K son mayores para los lixiviados clarificados y ozonados (CFO) que para los que sólo son clarificados (C-F).

En función del tipo de carbón, los valores de K de la isoterma de Freundlich aumentan de 2 a 4 veces cuando el lixiviado clarificado se somete a un proceso de ozonación.

El lixiviado clarificado y ozonado parcialmente (CFO) presenta valores de K que varían de 7.60 a 9.25 (K promedio = 8.45) y valores de $1/n$ en el rango de 0.33 a 0.93 con un valor promedio de $1/n = 0.54$. Para el lixiviado CFO en forma total presenta valores de K de 4.4 a 7.94 con un valor promedio de K = 6.21 y valores de $1/n$ que varían de 0.32 a 0.85 ($1/n$ promedio = 0.56). Los valores anteriores indican que para la remoción de color, las dos condiciones empleadas (pH = 5.5 y pH = 8.0) son comparables. Sin embargo hay que analizar lo que sucede en cuanto a la remoción de DQO.

La tabla 3.6 muestra los resultados de las constantes del modelo de Freundlich para la remoción de DQO para el proceso de adsorción con carbón activado. En esta tabla se observa que los resultados experimentales se ajustan satisfactoriamente al modelo. Los valores de los coeficientes de regresión para el modelo son aceptables (0.83 - 0.999) con un valor promedio de 0.952.

Tabla 3.6 Constantes del modelo de adsorción de Freundlich para la remoción de DQO, para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación + ozonación (CFO) en reactor batch.

TIPO DE AGUA	TIPO DE CARBÓN	MODELO DE FREUNDLICH		
		K	1/n	r ²
Lixiviado Clarificado (C-F) (pH = 5.5)	MD(NB)	7.52 E-27	16.97	0.977
	CG700	1.08 E-12	5.24	0.999
	F400	6.59 E-14	5.79	0.974
	LQ1000	4.41 E-5	2.31	0.912
Lixiviado C-F Filtrado en arena y ozonado (pH = 5.5)	MD(NB)	1.97 E-7	3.14	0.940
	CG700	3.89 E-3	1.61	0.953
	F400	6.13 E-5	2.27	0.968
	LQ1000	1.31 E-3	1.89	0.949
Lixiviado Clarificado (C-F) (pH = 8.0)	MD(NB)	2.92 E-24	2.25	0.838
	CG700	1.75 E-12	4.71	0.989
	F400	5.56 E-14	5.31	0.962
	LQ1000	1.76 E-9	2.46	0.949
Lixiviado C-F filtrado en arena y oxidado con ozono (pH = 8.0)	MD(NB)	2.47 E-21	8.42	0.935
	CG700	3.43 E-12	5.08	0.953
	F400	3.42 E-7	3.16	0.990
	LQ1000	1.05 E-5	4.13	0.954

Para la remoción de la DQO, la tabla 3.6 muestra que para ambos casos ($\text{pH} = 5.5$ y $\text{pH} = 8.0$) la ozonación beneficia el proceso de adsorción. Como en el caso del color, los valores de K son mayores para los lixiviados pretratados por ozonación CFO que para los clarificados por CF.

En el caso de la oxidación parcial ($\text{pH} = 5.5$) los valores de K varían de $1.97 \text{ E-}7$ a $3.9 \text{ E-}3$, con un valor de K promedio = $1.32 \text{ E-}3$. Los valores de $1/n$ varían en el rango de 1.6 a 3.15 con un valor promedio de $1/n = 2.23$. En el caso de la oxidación completa, los valores de K y de $1/n$ varían de $2.47 \text{ E-}21$ a $1.05 \text{ E-}5$ (K promedio = $1.12 \text{ E-}12$) y de 3.0 a 8.5 ($1/n$ promedio = 5.20) respectivamente.

Un análisis de los valores de K y $1/n$ permite observar que el influente que presenta los valores de K más altos es el lixiviado clarificado, filtrado y ozonado parcialmente ($\text{pH} = 5.5$). Lo anterior puede deberse a que los subproductos que se forman de la oxidación parcial son más afines hacia el carbón activado con respecto a las moléculas iniciales. Sin embargo, con la oxidación total se obtiene un efluente de mejor calidad en cuanto a remoción de color y DQO.

La evaluación de la influencia de las características de los cuatro carbones activados al proceso de adsorción para cada influente, se representan en las figuras 3.7 a 3.10. Los resultados obtenidos se presentan de manera comparativa para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación (CF) y para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación + ozonación (CFO).

Como se observa en la figura 3.7 el lixiviado pretratado por oxidación parcial tiene capacidades de adsorción de color al equilibrio mayores que el lixiviado pretratado por C-F para dosis entre 0.5 y 3 g/L. En el intervalo de dosis de 3 a 7 g/L los resultados de las capacidades de adsorción de color al equilibrio para ambos lixiviados son comparables

En el caso de la oxidación parcial, los cuatro carbones activados presentan eficiencias de remoción de color similares, por lo que pueden ser utilizados indistintamente.

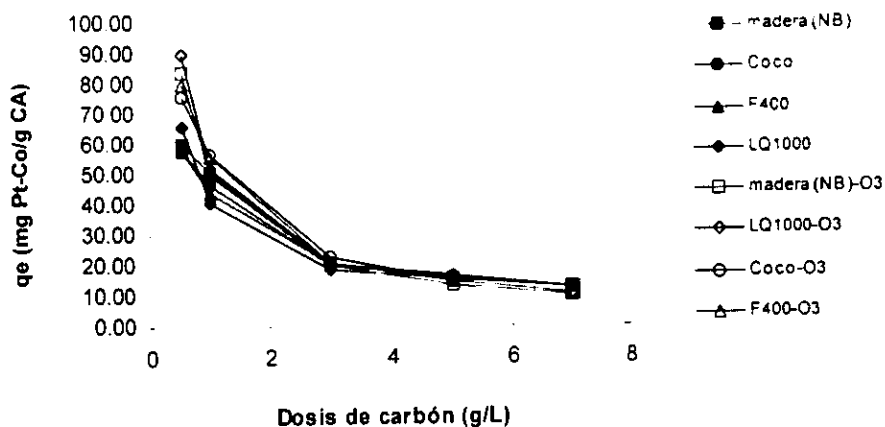


Fig. 3.7 Capacidades de adsorción de color al equilibrio para el lixiviado pretratado por coagulación-floculación + ozonación parcial (CFO) ($\text{pH} = 5.5$) tratado con cuatro carbones activados.

Los resultados de la capacidad de adsorción de DQO al equilibrio para el lixiviado pretratado por oxidación parcial se presentan en la figura 3.8. Los carbones presentan mayores capacidades de adsorción para el lixiviado CFO comparado con los resultados obtenidos para la adsorción del lixiviado CF. El carbón más eficiente para remover DQO es el mineral LQ1000. En segundo lugar de eficiencia de remoción se encuentra el mineral F400.

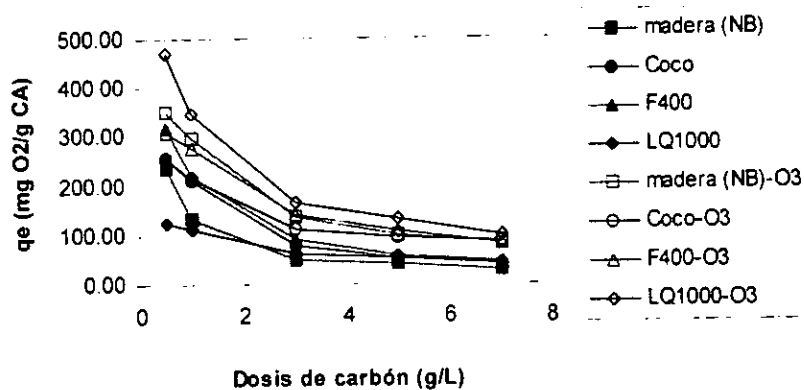


Fig. 3.8 Capacidades de adsorción de DQO al equilibrio para el lixiviado pretratado por coagulación-floculación + ozonación parcial (CFO) ($\text{pH} = 5.5$) tratado con cuatro carbones activados.

Los resultados de la capacidad de adsorción al equilibrio para el lixiviado pretratado por CF y ozono (oxidación completa) se presentan a continuación:

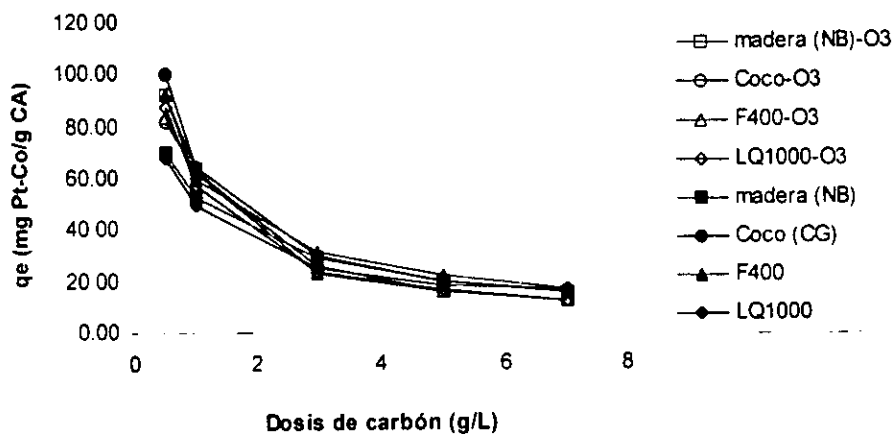


Fig. 3.9 Capacidades de adsorción de color al equilibrio para el lixiviado pretratado por coagulación-floculación + oxidación total (CFO) (pH = 8.0) tratado con cuatro carbones activados.

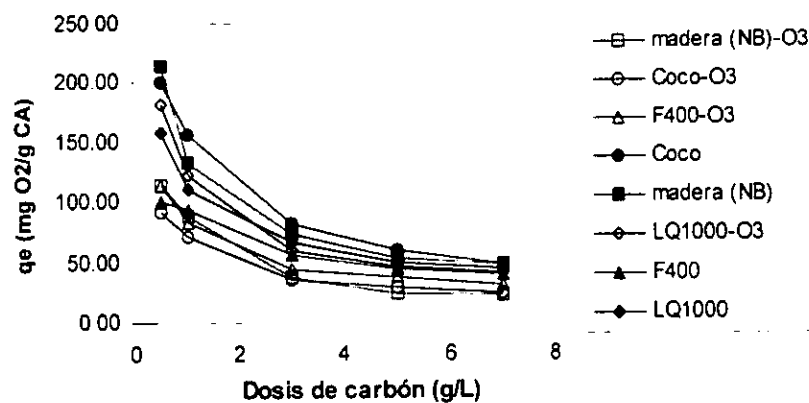


Fig. 3.10 Capacidades de adsorción de DQO al equilibrio para el lixiviado pretratado por coagulación-floculación + oxidación total (CFO) (pH = 8.0) tratado con cuatro carbones activados.

Los resultados presentados en las figuras 3.9 muestran que en el caso de la oxidación completa (pH = 8.0). las capacidades de adsorción de color al equilibrio son comparables tanto para el lixiviado pretratado por ozonación (CFO) como para el pretratado por CF. En el intervalo de dosis de > 1g/L. todos los carbones activados presentan capacidades de adsorción comparables.

Los resultados de las capacidades de adsorción al equilibrio para la DQO se presentan en la figura 3.10. En esta figura se muestra que las características del carbón, en particular la porosidad influyen de manera significativa sobre el proceso de adsorción cuando se realiza una preozonación al influente a tratar. La preozonación favorece la adsorción de compuestos en el caso de carbones minerales (LQ1000 y F400), los cuales presentan una mesoporosidad. En el caso de los carbones de madera (NB) y de coco (CG700), los cuales presentan una macroporosidad, la ozonación no favorece el proceso de adsorción.

Los resultados de las capacidades de adsorción al equilibrio demuestran que con la oxidación parcial (pH = 5.5) de las moléculas se obtienen mejores eficiencias de remoción de DQO, que con la oxidación total (pH = 8.0). Con el fenómeno de la oxidación parcial, las moléculas se pueden cuantificar de una mejor manera ya que se convierten en moléculas más simples y se miden generalmente como DQO. Sin embargo, el influente de oxidación total puede ser tratado por adsorción para remover DQO y color con eficiencias aceptables para todos los cuatro carbones activados utilizados, aunque habría que hacer un análisis económico para seleccionar el mejor.

Para los influentes de oxidación tratados con los cuatro carbones activados, el carbón mineral LQ1000 es el que presenta mejores eficiencias de remoción de color y DQO. Este carbón también presentó buenas eficiencias de remoción con los influentes de C-F y FE. Debido a estos resultados y a su dureza, se seleccionó este carbón para realizar pruebas en reactor continuo.

3.2 PROCESO DE ADSORCION EN REACTOR CONTINUO (Columnas empacadas de carbón activado)

3.2.1 Coagulación-Floculación (C-F) y Método Fenton (FE) como pretratamientos del proceso de adsorción.

La tabla 3.7 presenta las características fisicoquímicas del lixiviado crudo y de sus efluentes en cada etapa para los dos pretratamientos aplicados al proceso de adsorción.

Tabla 3.7. Características fisicoquímicas del los influentes y efluentes obtenidos de los dos pretratamientos aplicados al proceso de adsorción en reactor discontinuo.

Parámetro	Lix. Crudo	Lix. clarificado (C-F)	Lix. clarificado (C-F) y filtrado en arena	Lix. clarificado oxidado (Fe)	Lix. clarificado oxidado (Fe) ajustado	Lix. clarificado oxidado (Fe) y filtrado en arena
pH	8.2	5.13	5.25	3.11	5.13	5.23
Turbiedad (NTU)	53.9	27.8	13.4	20	-	7.5
Color (mg Pt-Co/L)	5500	690	370	319	1800	1200
DQO (mg O ₂ /L)	2000	1650	1500	-	-	900
COD (mg C/L)	1243	-	260	-	-	250
Conduct. Eléctrica (mS/cm)	41.2	46.7	48.3	32.3	34.7	35.2
SDT (g/L)	16.7	17.8	18.3	16.7	18.5	19.6

Como en el caso del estudio del proceso de adsorción en reactor batch, en esta etapa del trabajo se compararon los procesos C-F y FE en reactor continuo, con el fin de evaluar la influencia del pretratamiento sobre la eficiencia del proceso de adsorción. Los pretratamientos aplicados fueron de dos tipos: C-F y FE (Fenton).

El carbón activado utilizado fue el mineral LQ1000. Este carbón presentó altos valores de K y capacidades de adsorción al equilibrio importantes tanto para el lixiviado pretratado por coagulación-floculación (C-F) como con el método Fenton (FE) en reactor batch.

Los resultados obtenidos de la remoción de color para los dos influentes se presentan de manera comparativa en la figura 3.11.

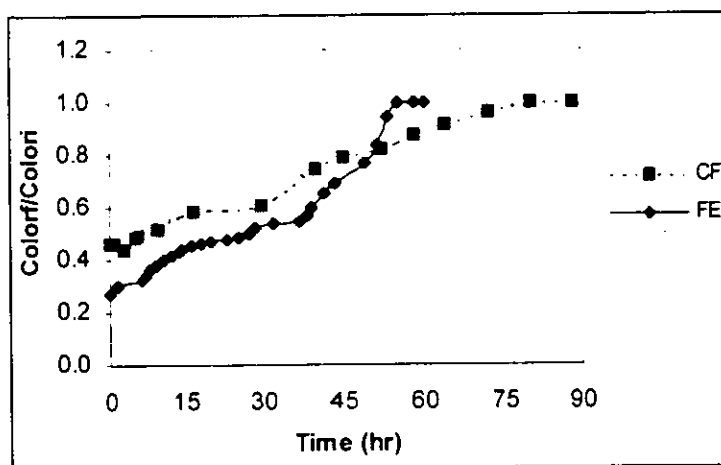


Figura 3.11 Evolución de la relación (Color final/Color inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación (C-F) y Fenton (FE).

La figura 3.11 indica que el lixiviado pretratado por el método Fenton (FE) satura más rápidamente la columna (50 horas) que el lixiviado pretratado con coagulación-floculación (C-F) (80 horas). Esto se debe a que el color inicial del primero es más elevado (1200 mg Pt-Co/L) que el del segundo (370 mg Pt-Co/L). Por otro lado, la remoción del color en términos de (color final/color inicial) es más importante para el lixiviado pretratado por FE con respecto al pretratado por C-F. Como en el caso del reactor batch, para columna la capacidad de adsorción de color en función del tiempo es más importante para el lixiviado pretratado por FE que por C-F.

Para comparar adecuadamente la adsorción de compuestos orgánicos para cada influente, se determinaron la DQO y carbón orgánico disuelto (COD) después de la adsorción. Los resultados obtenidos se representan en las figuras 3.12 y 3.13.

En la figura 3.12 se observa que al iniciar la operación de las columnas los valores obtenidos de los porcentajes de eliminación son similares. Posteriormente, la columna alimentada con el lixiviado pretratado por FE presenta una velocidad de saturación de los sitios de adsorción disponibles más rápida que la del lixiviado de C-F. La saturación completa de la columna alimentada con el lixiviado pretratado con Fenton se alcanza a las 50 horas y la saturación completa de la otra columna se obtiene después de 70 horas. Este fenómeno se observa debido a que la oxidación con método Fenton de compuestos orgánicos contenidos en el lixiviado crudo, los transforma en otras sustancias cuyas características fisicoquímicas (solubilidad, polaridad) los hace más adsorbibles al carbón activado.

Lo anterior produce que los compuestos de tamaño más pequeño que la molécula inicial, producto de la ruptura de enlaces químicos, sean más adsorbibles al carbón, bajo las condiciones de operación aplicadas en este estudio.

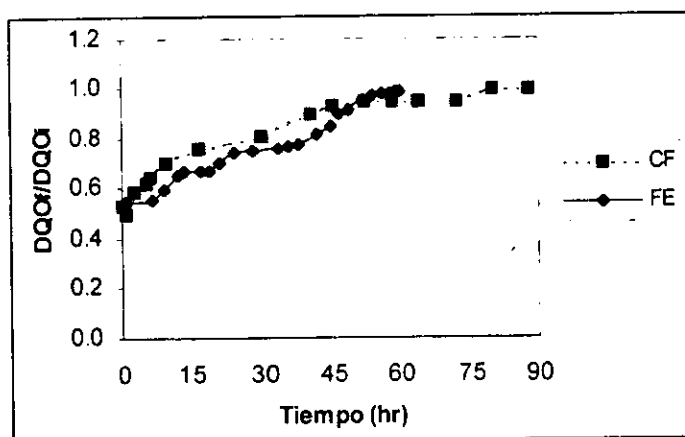


Figura 3.12 Evolución de la relación ($DQO_{final}/DQO_{inicial}$) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación (C-F) y Fenton (FE).

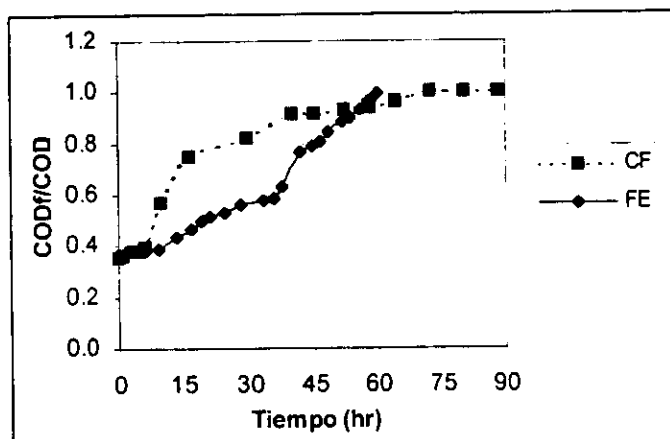


Figura 3.13 Evolución de la relación ($COD_{final}/COD_{inicial}$) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación (C-F) y Fenton (FE).

La figura 3.13 presenta la remoción de carbón orgánico disuelto (COD). Durante las primeras 5 horas de operación, las columnas eliminan cerca del 40 % del carbón orgánico disuelto. Después de ese tiempo, la columna alimentada con el lixiviado pretratado por FE elimina de forma más eficiente el COD en comparación con la columna alimentada con el lixiviado pretratado por C-F.

3.2.2 Influencia de la ozonación del lixiviado C-F sobre el proceso de adsorción

Como en el caso del proceso de adsorción en reactor batch, la selección de las condiciones de operación de la ozonación se hizo con base a dos criterios: oxidación completa de moléculas (mineralización) y oxidación parcial de moléculas. Para cada caso, el único parámetro diferente fue el pH (8 y 5.5 respectivamente), las demás variables fueron iguales: relación molar $H_2O_2/O_3 = 0$, tiempo de ozonación = 17.5 minutos y dosis de ozono = 100 mg/L.

Después de aplicar ambas condiciones, se evaluó el proceso de adsorción en los efluentes obtenidos después de la ozonación. Los resultados de remoción de color y DQO para cada caso se presentan de manera comparativa en las figuras 3.14 a 3.17.

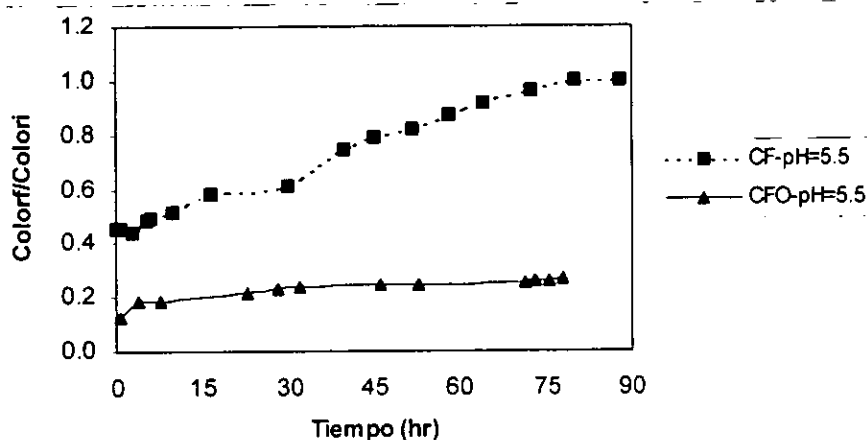


Figura 3.14 Evolución de la relación (Color final/Color inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación (CF) y coagulación-floculación-ozonación (CFO) a pH = 5.5.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

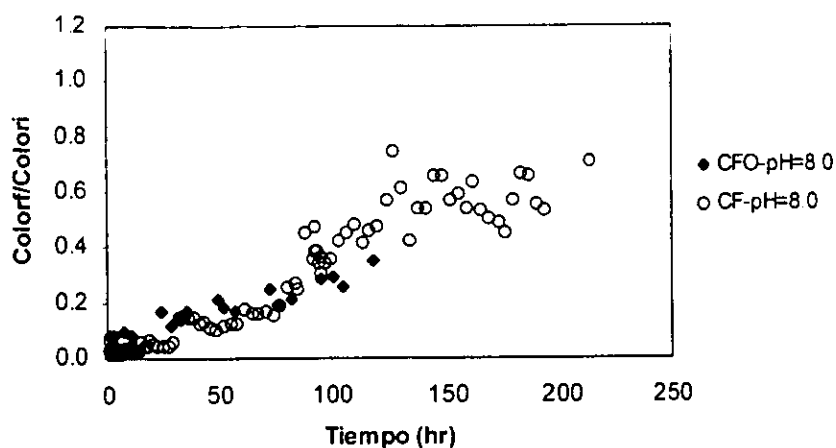


Figura 3.15 Evolución de la relación (Color final/Color inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación (CF) y coagulación-floculación-ozonación (CFO) a pH = 8.0.

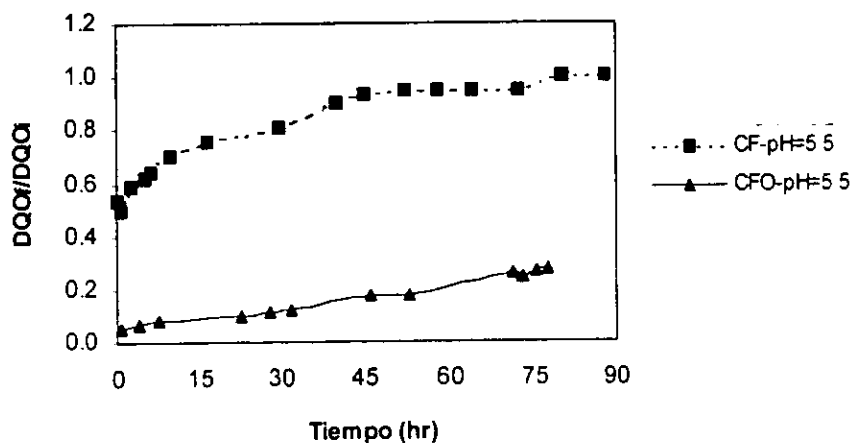


Figura 3.16 Evolución de la relación (DQOfinal/DQOinicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación (CF) y coagulación-floculación-ozonación (CFO) a pH = 5.5.

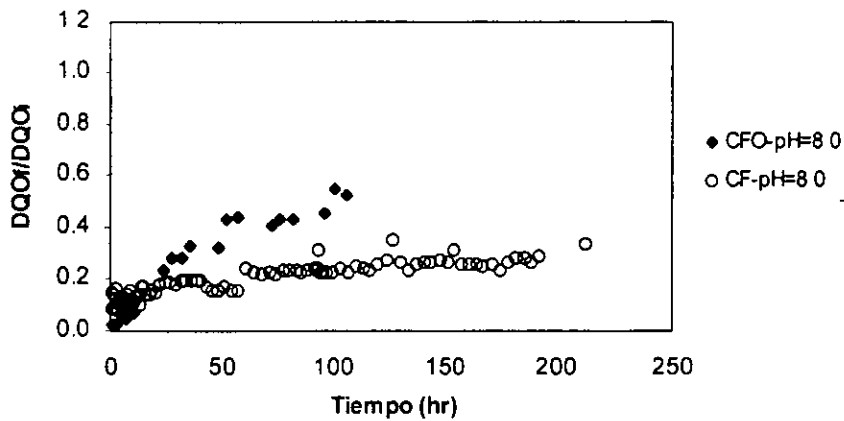


Figura 3.17 Evolución de la relación ($DQO_{final}/DQO_{inicial}$) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación (CF) y coagulación-floculación-ozonación (CFO) a pH = 8.0.

En estas figuras se observa claramente el efecto benéfico de la ozonación a pH = 5.5 del lixiviado clarificado, ya que el efluente clarificado-ozonado (CFO) presenta concentraciones residuales de color y DQO significativamente más bajas comparadas con las del efluente clarificado (CF).

La columna alimentada con lixiviado CFO (pH = 5.5) permite eliminar desde su arranque más del 90 % de color y DQO. Al final de más de 75 horas de operación se logran remociones de 80 % de esos dos parámetros, siendo esto un buen resultado. La oxidación parcial de moléculas les permite probablemente no sólo tener un mejor acceso a los productos de oxidación, sino también más sitios de adsorción disponibles. Esto explicaría la baja velocidad de saturación del carbón activado LQ1000 por el lixiviado parcialmente oxidado CFO (pH = 5.5).

En el caso de la columna alimentada con el lixiviado oxidado completamente CFO (pH = 8.0), la remoción inicial de color y DQO es comparable al filtro operado con lixiviado no oxidado (CF). En ambos casos, se logran remociones iniciales de cerca del 100 %. Después de su arranque, la saturación de las columnas evoluciona de manera comparable. La velocidad de saturación es baja durante las primeras 50 horas de operación. Posteriormente, ésta se acelera parcialmente observándose una pendiente más pronunciada, aunque más suave con respecto a la que presenta la columna alimentada con lixiviado clarificado (pH = 5.5). Lo anterior, se puede atribuir a que la oxidación completa disminuye la concentración de compuestos orgánicos adsorbibles, pero no lo suficiente, aparentemente, como para tener un número significativo de sitios de adsorción disponibles para eliminar de manera eficiente esas moléculas por adsorción.

Sin embargo, para confirmar estas hipótesis se deben hacer estudios complementarios, como es la identificación y cuantificación de los compuestos de oxidación resultantes en cada caso ($pH = 5.5$ y $pH = 8.0$).

La determinación del pH de ozonación más adecuado para mejorar la adsorción se hizo comparando la adsorción de los lixiviados ozonados a $pH = 5.5$ y $pH = 8.0$. Los resultados comparativos se ilustran en las figuras 3.18 a 3.20.

Estas figuras muestran que la eficiencia de adsorción de compuestos orgánicos (en términos de color) es comparable para los dos lixiviados ozonados a $pH = 5.5$ (oxidación parcial de moléculas) y $pH = 8.0$ (mineralización de moléculas). Sin embargo, a $pH = 8.0$ se tiene un efluente con calidad fisicoquímica más baja en cuanto a DQO y COD con respecto a $pH = 5.5$. Por lo tanto, para optimizar el proceso de adsorción, se recomienda ozonar a $pH = 5.5$ el lixiviado coagulado-floculado.

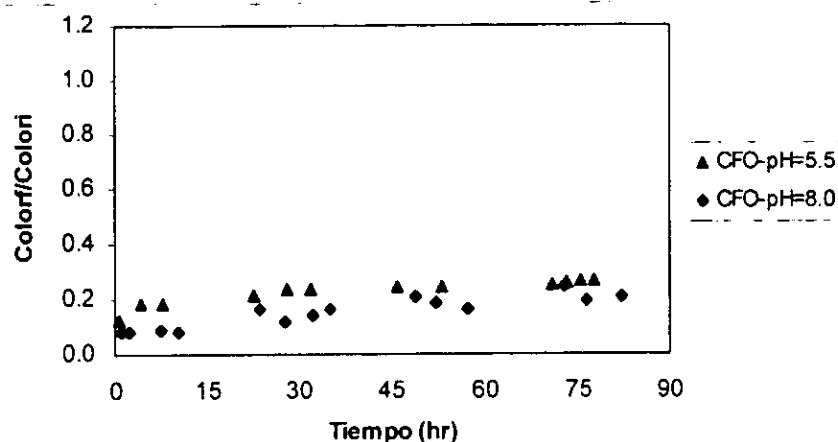


Figura 3.18 Evolución de la relación (Color final/Color inicial) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación-ozonación (CFO) a $pH = 5.5$ y $pH = 8.0$.

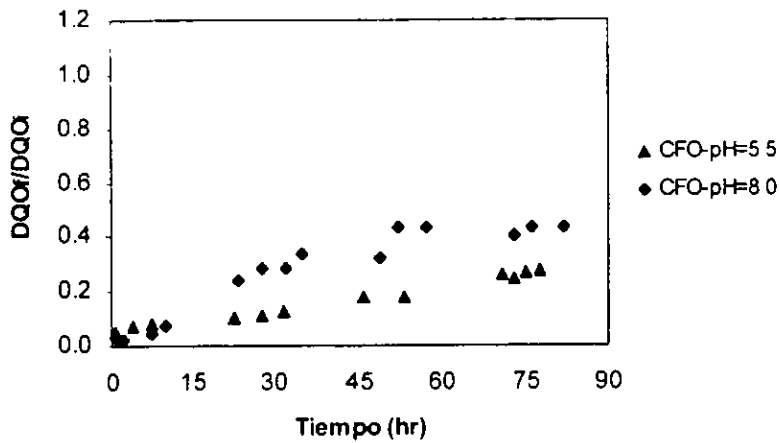


Figura 3.19 Evolución de la relación ($DQO_{final}/DQO_{inicial}$) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación-ozonación (CFO) a $pH = 5.5$ y $pH = 8.0$.

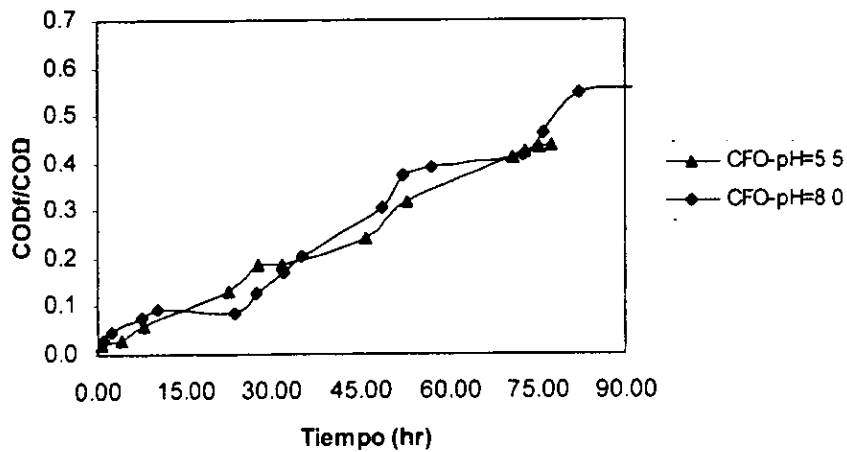


Figura 3.20 Evolución de la relación ($COD_{final}/COD_{inicial}$) en reactor continuo con carbón activado LQ1000 para los lixiviados pretratados por coagulación-floculación-ozonación (CFO) a $pH = 5.5$ y $pH = 8.0$.

3.3 BALANCE DE MASA DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES PARA EL TREN DE TRATAMIENTO 1: C-F + adsorción con carbón activado

En este apartado se presenta el balance de masa para sólidos para el tren de tratamiento 1, el cual involucra las siguientes etapas: C-F, sedimentación, filtración en arena y adsorción con carbón activado. Este balance corresponde también al balance de masa para el tren de tratamiento 3, el cual, además de las etapas anteriores involucra la etapa de ozonación, pero como en esa etapa no hay generación de lodos, por esa razón se consideran similares ambos balances.

El balance de masa para el tren de tratamiento 2 (Método Fenton), no se presenta en este trabajo debido a que no se determinaron los valores necesarios para realizarlo, ya que no formaba parte del proyecto.

La ecuación (3.1) describe el principio del balance de masa aplicable a procesos con reacción química y sin ella:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{acumulación} \\ \text{de masa} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{entrada de} \\ \text{masa a través} \\ \text{de los límites} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{salida de} \\ \text{masa a través} \\ \text{de los límites} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{generación de} \\ \text{masa en el} \\ \text{sistema} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{consumo de} \\ \text{masa en el} \\ \text{sistema} \end{array} \right\} \quad (3.1)$$

En la ecuación (3.1) los términos de generación y consumo se refieren a la ganancia o pérdida mediante reacción química. Cuando no hay generación (o consumo) de masa dentro del sistema, la ecuación (3.1) se reduce a:

$$\text{acumulación} = \text{entrada} - \text{salida} \quad (3.2)$$

y después se reduce a la ecuación (3.3) cuando no hay acumulación

$$\text{entrada} = \text{salida} \quad (3.3)$$

Si no hay flujo que entre o salga del sistema, la ecuación (3.1) se reduce al concepto básico de la conservación de una especie de materia dentro de un sistema cerrado aislado:

$$\text{acumulación} = \text{generación} - \text{consumo} \quad (3.3a)$$

3.3.1 Balance de sólidos

Para realizar el balance de masa de sólidos se tomaron los SST. Debido a que en este trabajo no se realizaron las mediciones de los sólidos en cada etapa del tren de tratamiento, algunos datos fueron obtenidos de los valores reportados en los informes realizados para la Planta de Tratamiento de Bordo Poniente y otros fueron estimados.

Los datos con los que se realizó el balance de masa se muestran a continuación:

$$Q = 1.5 \text{ L s}$$

Base de cálculo: 1 L

Masa de SST en el influente = 2,743.5 mg (dato reportado en el informe para la Planta de Tratamiento de Bordo Poniente)

Cantidad de reactivos adicionados = 2,465.2 mg

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 600 \text{ mg}$$

$$\text{FeCl}_3 = 800 \text{ mg}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{ mL (pureza) } (1/\rho)$$

$$= 2 \text{ mL}(0.98) (1\text{g}/1.84 \text{ mL})$$

$$= 1.96 \text{ g} / 1.84 = 1.0652 \text{ g}$$

$$= 1,065.2 \text{ mg}$$

Masa de SST después de C-F = 4,159.6 mg (dato reportado en el informe para la Planta de Tratamiento de Bordo Poniente)

Balance de sólidos en la etapa de C-F:

Partiendo de la ecuación (3.1), el balance de masa de sólidos en esta etapa se determinó por la ecuación (3.4):

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{masa de SST} \\ \text{acumulados} \end{array} \right\} = \{2,743.5 \text{ mg}\} + \{2,465.2 \text{ mg}\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{masa de SST} \\ \text{generados} \end{array} \right\} - \{4,159.6 \text{ mg}\} = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{masa de SST} \\ \text{generados} \end{array} \right\} = 1,049.1 \text{ mg}$$

Balance de sólidos en la etapa de Sedimentación:

Para el cálculo de los SST a la salida del sedimentador se tomó como criterio una remoción de 60 % de sólidos, de acuerdo a lo reportado con Metcalf y Eddy (1991).

El cálculo se realizó mediante la ecuación 3.2

$$\text{Acumulación} = \text{entrada} - \text{salida} = 0 \quad (3.2)$$

$$\text{Acumulación} = \text{entrada} - (\text{efluente} + \text{lodos}) = 0$$

$$\text{Acumulación} = 4,159.6 \text{ mg} - ((4,159.6)(0.4) \text{ mg} + \text{mg de lodos}) = 0$$

$$\text{Acumulación} = 4159.6 \text{ mg} - 1663.84 \text{ mg} - \text{mg lodos} = 0$$

$$\text{mg de lodos} = 4159.6 \text{ mg} - 1663.84 \text{ mg} = 2,495.76 \text{ mg}$$

Balance de sólidos en la etapa de Filtración:

Para el cálculo de los SST a la salida del filtro se tomó como criterio una remoción de 80 % de dichos sólidos, de acuerdo a lo reportado por Metcalf y Eddy (1991).

El cálculo se realizó mediante la ecuación 3.2

$$\text{Acumulación} = \text{entrada} - \text{salida} \neq 0 \quad (3.2)$$

$$\text{Acumulación} = 1663.84 \text{ mg} - 1663.84 (0.2) \text{ mg} = 0$$

$$\text{Acumulación} = 1663.84 \text{ mg} - 332.77 \text{ mg} \neq 0$$

$$\text{Acumulación} = 1331.07 \text{ mg}$$

Balance de sólidos en la etapa de Adsorción:

Para el cálculo de los SST después de la etapa de adsorción se tomó como criterio una remoción de 30 % de dichos sólidos, de acuerdo a lo reportado por Metcalf y Eddy (1991).

El cálculo se realizó mediante la ecuación 3.2

$$\text{Acumulación} = \text{entrada} - \text{salida} \neq 0 \quad (3.2)$$

$$\text{Acumulación} = 332.77 \text{ mg} - 332.77 (0.7) \text{ mg} \neq 0$$

$$\text{Acumulación} = 332.77 \text{ mg} - 232.94 \text{ mg} \neq 0$$

$$\text{Acumulación} = 99.83 \text{ mg}$$

Balance de sólidos en el efluente:

El cálculo de los SST en el efluente se determinó mediante la ecuación 3.3

$$\text{entrada} = \text{salida} \quad (3.3)$$

mg de SST a la entrada = mg de SST en el efluente

$$232.94 \text{ mg} = 232.94 \text{ mg}$$

La producción de lodos en el efluente del tren de tratamiento de C-F es de 232.94 mg

$$\text{Producción de lodos (P}_L\text{)} = 232.94 \text{ mg} = 0.23 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Producción de lodos por día} &= (0.23 \text{ g/L})(1.5 \text{ L} \times 86,400 \text{ s/d}) \\ &= 29,808 \text{ g/d} = 29.80 \text{ Kg/d} \end{aligned}$$

La tabla 3.8 muestra los valores obtenidos para cada etapa del tren de tratamiento

Tabla 3.8 Valores de SST a la salida de cada etapa del tren de tratamiento 1

Etapa	SST (mg/L)
Influyente	2.743.50
C-F	4.159.60
Sedimentación	1.663.84
Filtración	332.77
Adsorción (Efluente)	232.94

De acuerdo a los datos reportados por la empresa RIMSA, el costo de confinamiento de los lodos considerados como residuos peligrosos, es de \$ 450.00 por cada tambo de 200 L. al 80 % de su capacidad (o sea 160 L), más un costo adicional de \$ 250.00 por el flete de los mismos.

Para obtener el costo de confinamiento de los lodos es necesario conocer la densidad de los mismos. Considerando que los lodos tienen una gran cantidad de humedad, estimemos ésta en un valor de 1.2 kg/L, un poco mayor a la del agua.

El volumen de lodo producido por día se obtiene de la siguiente manera:

$$P_L = 29.80 \text{ kg/d}$$

$$\rho_L = 1.2 \text{ kg/L}$$

$$V_{\text{lodo/día}} = \frac{P_L}{\rho_L} = \frac{29.80 \text{ kg/d}}{1.2 \text{ kg/L}} = 24.8 \frac{\text{L}}{\text{d}}$$

Cada tambo debe contener 160 L (80 % de su capacidad), lo cual se obtiene en:

$$\frac{24.80 \text{ L}}{160 \text{ L (1 tambo)}} \times \frac{1 \text{ d}}{X} = 6.5 \text{ días}$$

La cantidad de tambos generados al año se obtiene de la siguiente manera:

$$\frac{1 \text{ tambo}}{6.5 \text{ d}} \left(\frac{365 \text{ d}}{\text{año}} \right) = 56 \text{ tambos/año}$$

El costo anual de confinamiento es:

$$\text{Costo anual de confinamiento} = \frac{\$ 450.00}{\text{tambo}} (56 \text{ tambos}) + \$ 250.00 \text{ por flete} = \$ 25,450.00/\text{año}$$

3.4 EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE RELLENOS SANITARIOS.

En esta parte se presenta el cálculo de los costos totales para los trenes aplicados y propuesto con carbón activado para el lixiviado. Los costos totales son la suma de los costos de inversión más los costos de operación.

Para los costos del tren aplicado se tomaron como base los datos reportados para la planta de tratamiento de Bordo Poniente, la cual se construyó en 1992. Esta planta opera actualmente con un flujo de 1.5 L/s y utiliza un tren de tratamiento que consta de cinco etapas principales: 1) coagulación-floculación, 2) sedimentación primaria, 3) oxidación con peróxido de hidrógeno, 4) sedimentación secundaria y 5) filtración sobre arena. Las condiciones de operación de la primera etapa se realizan de manera similar a las aplicadas en el tren propuesto con carbón activado. Este adsorbente sustituirá la función del peróxido de hidrógeno (tercera etapa).

Con base en el flujo manejado y considerando que las primeras etapas son similares en los trenes de tratamiento, se compararán únicamente los procesos de oxidación con peróxido de hidrógeno, adsorción con carbón activado solo y ozonación + carbón activado. En el caso de la adsorción con carbón activado se consideraron tres escenarios: 1) confinamiento del carbón saturado, 2) reactivación externa del carbón y 3) reactivación in-situ. Los cálculos se realizaron con base en criterios empíricos (nomogramas) determinados por Sontheimer et. al., 1988. Los cálculos se presentan a continuación.

3.4.1 Base de cálculo para el sistema de oxidación con peróxido de hidrógeno (Planta de Tratamiento de lixiviados de Bordo Poniente).

Flujo (Q) = 1.5 L/s = 90 L/min = 24 GPM

Tipo de oxidante: peróxido de hidrógeno (H₂O₂), grado industrial (50% pureza)

Densidad = 1.18 kg/m³

Dosis de oxidante aplicada = 20 mL/L

Tiempo de contacto (t) = 30 min

1) Costos de inversión

Los costos de inversión están integrados por el sistema de oxidación y el sistema de inventario. Estos datos se presentan en la tabla 3.9.

Para anualizar los costos de inversión se aplica una depreciación del 10 % de interés a 10 o 20 años, de acuerdo al método lineal (Solanet et. al., 1989).

$$\text{Costo de capital anual} = \frac{Ct * (i * (1+i)^n)}{((1+i)^n - 1)}$$

Donde: Ct = costo de capital total, i = interés y n = número de años a amortizar.

Tabla 3.9 Costos de capital para el sistema de oxidación con peróxido de hidrógeno (Información proporcionada por la Dirección General de Servicios Urbanos (DGSU))

Sistema	Costos en dólares	Costos en pesos
Sistema de oxidación	1900 US Dll	\$ 19.000.00
Sistema de inventario	1205	\$ 12.050.00
Costos totales de capital	3105	\$ 31,050.00
Costos anuales de capital	505	\$ 5.050.00

El tipo de cambio fue de \$10.00 por dólar.

Los costos anuales de inversión se obtuvieron aplicando la ecuación anteriormente mencionada:

$$\text{Costo de capital anual} = \frac{(3105) * (0.1 * (1 + 0.1)^{10})}{((1 + 0.1)^{10} - 1)} = 505$$

2. Costos directos de operación

Los costos de operación están integrados por los siguientes componentes, los cuales se muestran en la tabla 3.10:

Tabla 3.10 Costos de operación para el sistema de oxidación con peróxido de hidrógeno (Información proporcionada por la Dirección General de Servicios Urbanos (DGSU))

Componentes	Costos anuales de operación (US Dll/año)	Costos anuales de operación en pesos
Costo de oxidante	3160	\$ 31,600.00
Sistemas de adsorción y almacenamiento:		
Jornada de trabajo (Hombre-año)	16,000	\$ 160,000.00
Mantenimiento @ 6 % capital/año	190	\$ 1,900.00
Monitoreo y gastos generales (Hombre-año)	16.000	\$ 160,000.00
Costos directos de operación	35.350	\$ 353,500.00

El tipo de cambio fue de \$10.00 por dólar.

Los costos anuales totales para el sistema de oxidación con peróxido de hidrógeno son los siguientes:

Tabla 3.11 Costos anuales de operación para el sistema de oxidación con peróxido de hidrógeno

Componentes	Costos anuales de operación (US Dll/año)	Costos anuales de operación en pesos
Costos de operación anual	35,350	\$ 353,500.00
Costos de inversión	505	\$ 5,050.00
Costos anuales totales	35,855	\$ 358,550.00

3.4.2 Base de cálculo para el sistema de adsorción con carbón activado.

Flujo (Q) = 1.5 L's = 90 L/min = 24 GPM
 Tipo de carbón: carbón mineral LQ1000 en grano
 Densidad (ρ) = 500 kg/m³
 Velocidad de saturación = 20.08 kg/día
 Tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT) = 20 min
 Tiempo de saturación del carbón = 3 días

1) Volumen de carbón del adsorbedor (Va)

$$V_a = Q * EBCT$$

$$V_a = 1.5 \frac{L}{s} * \frac{60 s}{min} * 20 min * \frac{1 m^3}{1000 L} = 1.8 m^3$$

2) Volumen de carbón en inventario (Vi)

Para este cálculo se están considerando 3 días de saturación del carbón más 3 días de reactivación del mismo.

$$V_i = 20.08 \frac{kg}{d} * (3+3) d * \frac{m^3}{500 kg} = 0.25 m^3$$

3) Costos de inversión

Los componentes que integran los costos de inversión son los siguientes: .

Sistema de adsorción

Para los tres escenarios los costos de capital del sistema de adsorción se obtienen de la siguiente manera: con el tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT) = 20 min y el tamaño del sistema en miles de galones por día (34,560 GPD/1000 \cong 35 MGD), se obtiene de la figura 3.21 un valor de 15 cent./gal. Este valor multiplicado por los 34,560 GPD nos da el costo en dólares del sistema de adsorción (base de cálculo).

$$(\$ 0.15 /gal/día) (34,560 gal/día) = \$ 5,184$$

Sistema de inventario

En el caso del confinamiento y la reactivación externa, los costos de capital para el sistema de inventario son despreciables. En el caso de la reactivación In-situ se obtienen de la figura 3.22 al interceptar el valor del volumen del carbón = 1.8 m^3 con la curva de la gráfica, obteniéndose un costo de \$ 15.000 USD.

Sistema de reactivación

En el caso del confinamiento y la reactivación externa, los costos de capital para el sistema de reactivación son despreciables. En el caso de la reactivación In-situ el costo se obtiene de la figura 3.23 con la cantidad de carbón agotado en kg/día.

Los kg de carbón agotado se obtienen de la siguiente manera:

$$(Va)(\rho) = (1.8 \text{ m}^3) \left(500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = 900 \text{ kg}$$

Al interceptar este valor con la gráfica 3.23 se obtiene un costo de inversión para el sistema de reactivación In-situ de \$ 300,000 USD.

Los costos de capital para el sistema de adsorción con carbón activado se resumen en la tabla 3.12

Tabla 3.12 Costos de capital para el sistema de adsorción con carbón activado

	Confinamiento US DII	Reactivación Externa US DII	Reactivación In-situ US DII
Sistema de adsorción (figura 3.21)	5,184	5,184	5,184
Sistema de inventario (figura 3.22)	(a)	(a)	15,000
Sistema de reactivación (figura 3.23)	(a)	(a)	300,000
Costos totales de capital	5,184	5,184	320,184
Costos anuales de capital	844	844	52,108

(a) debido al pequeño volumen de carbón en inventario se considera que el carbón será almacenado en bolsas y tambores, por lo que el costo de capital para este sistema es despreciable.

La anualización de los costos de inversión se obtuvieron respectivamente, aplicando una amortización a 10 años con un 10 % de interés de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$\text{Costo de inversión anual} = \frac{Ct * (i * (1+i)^n)}{((1+i)^n - 1)}$$

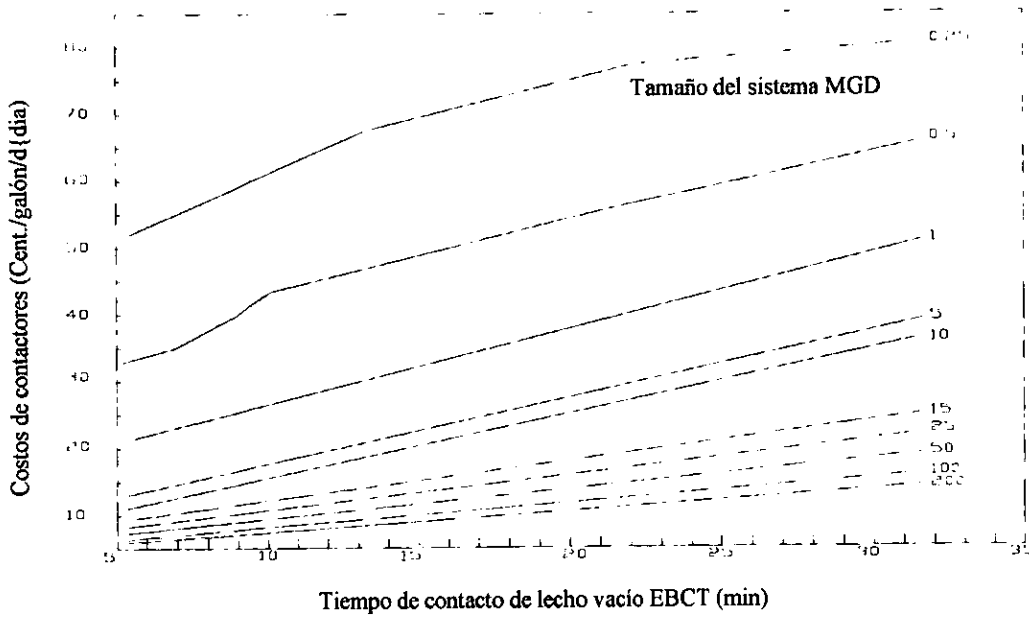


Figura 3.21 Estimación de costos para un adsorbente de GAC (Adams et al. 1988)

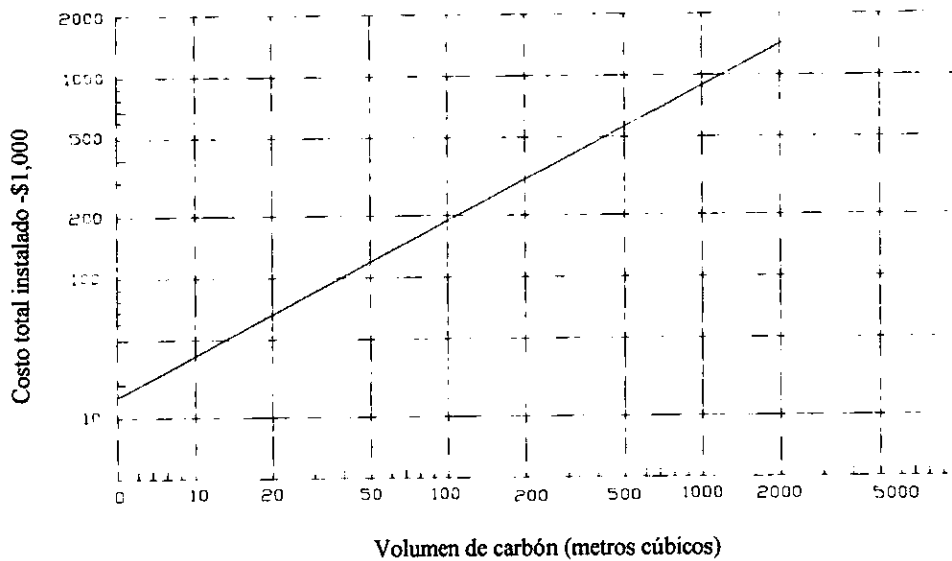


Figura 3.22 Costos de inversión-factibilidad para almacenar el carbón

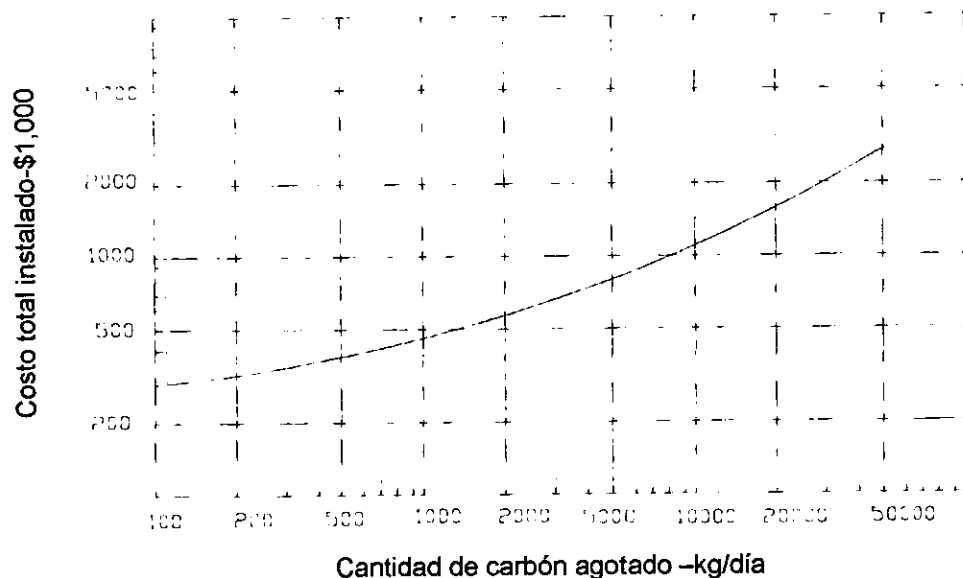


Figura 3.23 Costos de inversión para el sistema de reactivación

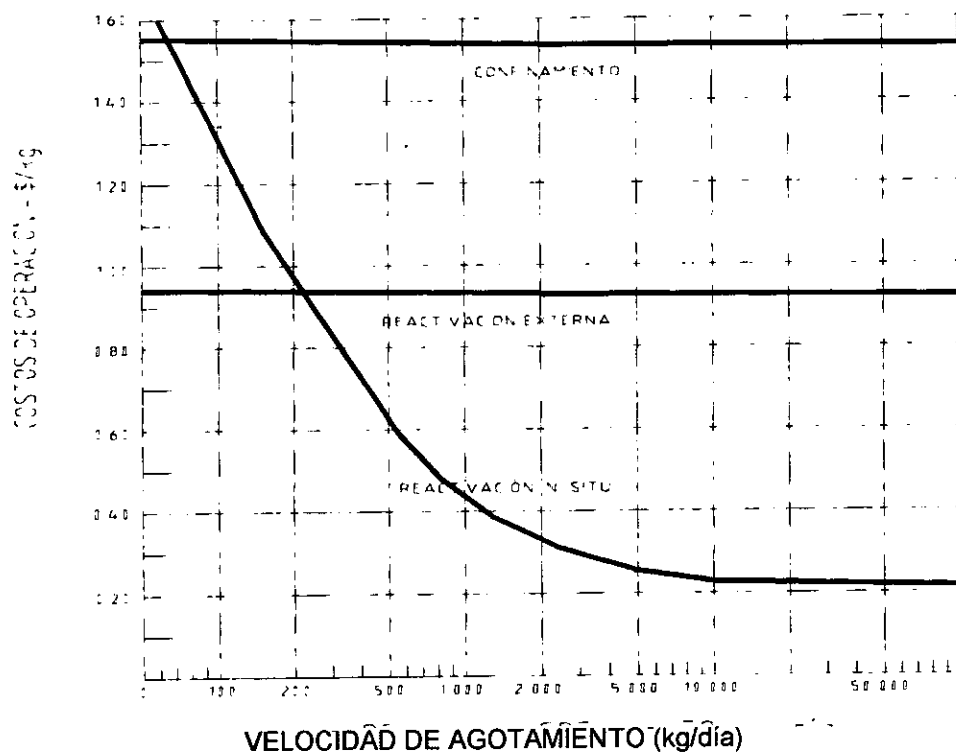


Figura 3.24 Costos directos de operación del sistema de reactivación

Costos directos de operación

Los componentes que integran los costos de operación se presentan a continuación con los porcentajes estimados que representan cada uno de los costos de inversión total (Adams et al., 1988).

Sistema de reactivación	figura 3.24
Jornada de Trabajo (Hombre-año)	5 %
Mantenimiento	6 %
Monitoreo	5 %

Sistema de reactivación

Los costos de operación del sistema de reactivación para los tres escenarios, se obtienen de la figura 3.24, interceptando la velocidad de agotamiento = 20.08 kg/día con cada una de las curvas de la gráfica. De esa manera se obtiene en cada caso los siguientes valores:

- Para el caso de confinamiento, la intercepción con la gráfica respectiva arroja un valor de \$ 1.55/kg

$$(\$ 1.55 / \text{kg}) (20.08 \text{ kg/día}) (365 \text{ días/año}) = \$ 11,360/\text{año}$$

- Para el caso de reactivación externa, la intercepción con la gráfica respectiva arroja un valor de \$ 0.94/kg

$$(\$ 0.94 / \text{kg}) (20.08 \text{ kg/día}) (365 \text{ días/año}) = \$ 6,889.5/\text{año}$$

- Para el caso de reactivación In-situ, la intercepción con la gráfica respectiva arroja un valor de \$ 1.58/kg

$$(\$ 1.58 / \text{kg}) (20.08 \text{ kg/día}) (365 \text{ días/año}) = \$ 11,580/\text{año}$$

Jornada de Trabajo y Monitoreo

Los costos de jornada de trabajo y monitores para los tres escenarios, corresponden al 5 % de los costos de capital total. En este ejemplo ilustrativo se obtuvieron del mayor costo de capital total, debido a que no siempre los costos de capital para los sistemas de inventario y reactivación, en los escenarios de confinamiento y reactivación externa son despreciables. De esta manera, los costos de operación para la jornada de trabajo y monitores se obtuvieron de la siguiente manera:

$$(\$ 320,184) (0.05) = \$ 16,000$$

Mantenimiento

Los costos de mantenimiento en cada caso, representan el 6 % de los costos totales de inversión.

Para confinamiento y reactivación externa: $(\$ 5184) (0.06) = \$ 311$

Para reactivación In-situ: $(\$ 320,184) (0.06) = \$ 19,211$

Los costos de operación para el sistema de adsorción con carbón activado se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 3.13 Costos de operación para el sistema de adsorción con carbón activado

	Costos Anuales de Operación		
	Confinamiento \$/año	Reactivación externa \$/año	Reactivación in-situ \$/año
Sistema de reactivación (figura 3.24)	11,360	6890	11,580
Sistemas de adsorción y almacenamiento			
Jornada de trabajo (Hombre-año)	16,000	16,000	16,000
Mantenimiento @ 6 % capital/año	311	311	19211
Monitoreo y gastos generales (Hombre-año)	16,000	16,000	16,000
Costos directos de operación	43,671	39,201	62,791

Los costos anuales totales para el sistema de adsorción con carbón activado son los siguientes:

	Confinamiento \$/año	Reactivación externa \$/año	Reactivación in-situ \$/año
Costos de inversión anual	844	844	52,108
Costos de operación anual	43,671	39,201	62,791
Costos anuales totales	44,515	40,045	114,899

Convirtiendo los costos anteriores en pesos mexicanos se obtienen los siguientes valores:

	Confinamiento \$/año	Reactivación externa \$/año	Reactivación in-situ \$/año
Costos de inversión anual	8,440	8,440	521,080
Costos de operación anual	436,710	392,010	627,910
Costos anuales totales	445,150	400,450	1'148,990

El tipo de cambio fue de \$10.00 por dólar.

De la tabla anterior se observa que los costos son comparables para el caso del confinamiento y la reactivación externa. Sin embargo, la opción más viable desde el punto de vista económico es la reactivación externa. La reactivación In-situ es una opción muy costosa para el sistema de adsorción con carbón activado.

3.4.3 Base de cálculo para el sistema de ozonación y adsorción con carbón activado

Para la evaluación económica de los costos de ozonación se utilizó una estimación de los costos de capital de 20 plantas instaladas en los Estados Unidos y Francia. Lo anterior es debido a que el tipo de industria que aplica ozono en México es relativamente joven, por lo que no existen índices de costos al respecto. Los parámetros necesarios para llevar a cabo dicha evaluación económica son: dosis, tiempo de contacto y cantidad de flujo a tratar.

Dentro de los costos de capital para la generación de ozono se consideran los costos de tratamiento de aire, equipo de generación de ozono, equipo de destrucción del mismo, tuberías, válvulas, instrumentación, sistema de disolución de ozono (contactor) y sistemas de control e instalación. La figura 3.25 representa los costos de los sistemas de generación, incluyendo estos aditamentos.

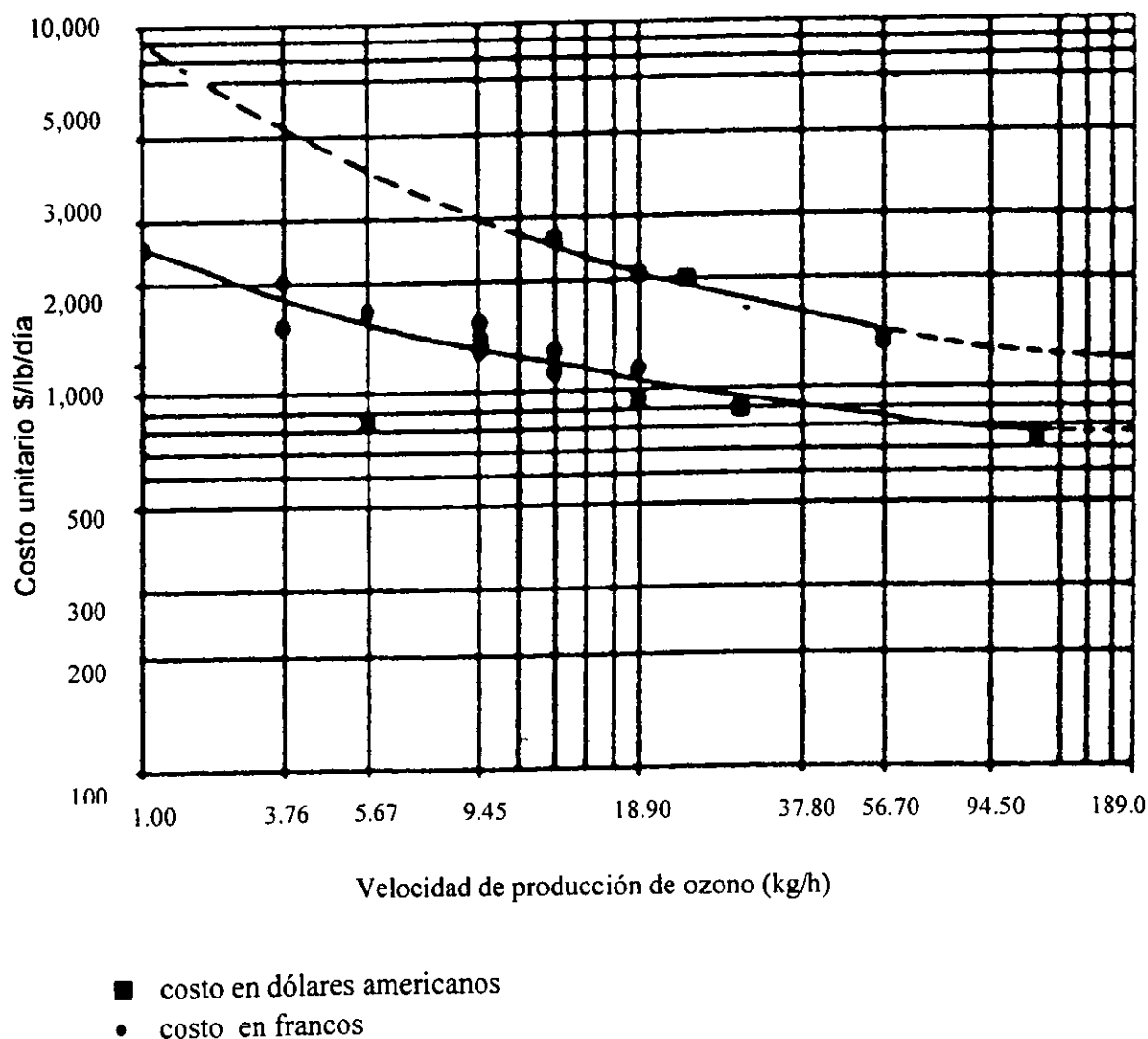


Figura 3.25 Costos de capital para los sistemas de generación de ozono.

El porcentaje estimado para los componentes que integran los costos de inversión (A.W.W.A., 1990) son:

Equipo de generación	53 %
Construcción	25 %
Contactador	22 %

Como costos de mantenimiento y operación se tienen los siguientes:

Potencia para el gas de alimentación, generación y sistemas de destrucción de ozono
 Mano de obra para operar el equipo 24 horas al día
 Mantenimiento
 Enfriamiento

Los porcentajes estimados para los componentes de mantenimiento y operación son los siguientes:

• Para pequeños sistemas
 (menos de 1.89 kg/h de ozono)

Potencia	22 %
Mano de obra	38 %
Mantenimiento	38 %
Enfriamiento	2 %

• Para sistemas mayores
 (más de 1.89 kg/h de ozono)

Potencia	75 %
Mano de obra	5 %
Mantenimiento	15 %
Enfriamiento	5 %

La capacidad de producción (capacidad instalada) se calcula de la siguiente manera:

$$P \text{ (kg/h)} = Q \text{ (m}^3/\text{s)} * D \text{ (g/m}^3) * 3.6 \frac{\text{kg/s}}{\text{g/h}}$$

Donde:

P = producción

Q = flujo de agua a tratar

D = dosis

3.6 es un factor para convertir el flujo volumétrico a flujo másico (kg/h)

La figura 3.25, la capacidad de producción y los porcentajes estimados, son los datos que se requieren para llevar a cabo la estimación de los costos de capital total. Los costos de capital total estimados deben ser anualizados para poder sumarlos a los costos de mantenimiento y operación, ya que estos últimos se calculan a partir de parámetros de operación anual.

Para anualizar los costos de inversión se aplica la ecuación convenida con anterioridad.

Para obtener los costos de mantenimiento y operación se tiene que calcular el costo de potencia y los porcentajes anteriormente presentados. El costo de la potencia se calcula de la siguiente manera:

$$CP (s/h) = P_M (kg/h) * E_e (KWh/kg) * CE (S/KWh)$$

Donde:

CP = costo de potencia

P_M = producción promedio

E_e = energía específica

CE = costo de energía

Los parámetros de diseño (dosis, tiempo de contacto y flujo a tratar) son los siguientes:

PARAMETRO	CANTIDAD
Dosis	100 mg/L
Tiempo de contacto	15 min.
Flujo de agua a tratar	1.5 L/s

CALCULOS

$$Capacidad\ instalada = Q * dosis = 1.5 \frac{L}{seg} * 100 \frac{mg}{L} * 3.6 \frac{kg/s}{g/h} * \frac{g}{1000\ mg} = 0.54 \frac{kg}{h}$$

$$Capacidad\ instalada = 0.54 \frac{kg}{h} * 24 \frac{h}{d} * \frac{1\ lb}{0.454\ kg} = 28.55 \frac{lb}{d}$$

Con este valor y la figura 3.25 se obtiene un valor de 10,000 dls/lb/día

$$(10,000\ dls/lb/día) * (24\ h/día) * (1\ lb/0.4535\ kg) = 529,217.2\ dls/kg/h$$

$$(529,217.2\ dls/ng/h) * (0.54\ kg/h) * (\$10.00/dólar) = 2'857,772.9$$

El costo de generación anterior, representa aproximadamente el 53 % de los costos de capital totales; y con base en esto calculamos los costos para la construcción (25 %) y el contactor (22 %). La suma de los costos anteriores representa el costo de inversión total.

$$\begin{array}{l} \text{El costo de inversión (Ct) total es: } 2'857,772.9 \quad \underline{\hspace{1cm}} \quad 53\% \\ X = 5'392,024.34 \quad \underline{\hspace{1cm}} \quad 100\% \end{array}$$

$$Ct = 5'392,024.34$$

El costo de inversión anual es el siguiente:

$$\text{Costo de inversión anual} = \frac{Ct * (i * (1-i)^n)}{((1+i)^n - 1)} = \frac{5'392,024.34 * (0.1 * (1+0.1)^{10})}{((1+0.1)^{10} - 1)}$$

$$\text{Costo de inversión anual} = \frac{5'392,024.34 * (0.1 * (1+0.1)^{10})}{((1+0.1)^{10} - 1)} = \frac{1398552.27}{1.5937425}$$

$$\text{Costo de inversión anual} = 877,527.12$$

Los costos de inversión se desglosan en la tabla 3.14:

Tabla 3.14 Costos de capital para generación de ozono

CONCEPTO	COSTO
Costo de generación	\$ 2'857,772.90
Costos de construcción	\$ 1'348,006.09
Costo del contactor	\$ 1'186,245.35
Costo de inversión total	\$ 5'392,024.34
Costo de inversión anual	\$ 877,527.12

El tipo de cambio fue de \$10.00 por dólar.

Los costos de mantenimiento y operación se calculan a partir de datos promedio que se presentan a continuación:

Tabla 3.15 Parámetros utilizados en el sistema de ozonación

PARAMETRO	CANTIDAD
Dosis	100 mg/L
Tiempo de contacto	15 min
Flujo de agua a tratar	1.5 L/s
Costo de energía eléctrica (1-500 kWh)	\$ 0.15/kWh
Energía específica	26.4 kWh/kg

Primeramente, se calcula el costo anual de potencia:

$$(0.54 \text{ kg/h}) * (26.4 \text{ kWh/kg}) = 14.256 \text{ kWh/h}$$

$$(14.256 \text{ kWh/h}) * (24 \text{ h/día}) * (365 \text{ días/año}) * (\$ 0.15/\text{kWh}) = \$ 18,732.38 \text{ anuales}$$

El costo anual de potencia (\$ 18,732.38), representa el 22 % de los costos totales de mantenimiento y operación y con base a éste calculamos un 2 % de enfriamiento, un 38 % para mano de obra y un 38 % para mantenimiento.

La suma de todos estos valores da el costo total de mantenimiento y operación, los cuales se presentan en la tabla 3.16.

Tabla 3.16 Costos de mantenimiento y operación para el sistema de ozonación

CONCEPTO	COSTO
Costo anual de potencia	\$ 18,732.38
Costo de mantenimiento	\$ 32,355.94
Costo del agua de enfriamiento	\$ 1,702.94
Costo de la mano de obra	\$ 32,355.94
Costo totales de mantenimiento y operación	\$ 85,147.20

Los costos totales para el sistema de ozonación son los siguientes

CONCEPTO	COSTO
Costo de inversión anual	\$ 877,527.12
Costo de mantenimiento y operación anual	\$ 85,147.20
Costos anuales totales	\$ 962,674.32

Para obtener el costo total del sistema de ozonación + adsorción con CA, es necesario adicionar al costo anterior (\$ 962,674.32), el costo del sistema de adsorción con CA, obteniéndose la siguiente cantidad.

costo anual total del sistema de ozonación + adsorción con CA	\$ 962,674.32 + \$ 400,450 = \$ 1'363,124.32
---	---

El análisis de los costos anuales totales para los tres sistemas se presenta en la tabla 3.17.

Tabla 3.17 Costos anuales totales para los tres sistemas de tratamiento: oxidación con peróxido de hidrógeno, adsorción con carbón activado y ozonación + adsorción

SISTEMA DE TRATAMIENTO	COSTOS ANUALES TOTALES
Oxidación con H ₂ O ₂	\$ 358,600.00
Adsorción con carbón activado	\$ 400,450.00
Oxidación con ozono + adsorción	\$ 1'363,124.32

Si se analizan los valores de la tabla anterior, se observa que los costos del sistema de adsorción con CA y del sistema de oxidación con peróxido de hidrógeno son comparables. La oxidación con ozono resulta ser la opción menos viable, desde el punto de vista económico para tratar los lixiviados de rellenos sanitarios, en el caso particular que se analizó, es decir, un flujo pequeño. Sin embargo, otro podría ser el resultado en el caso de flujos más importantes, ya que los costos disminuyen proporcionales al gasto a tratar.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron tres alternativas de tratamiento para los lixiviados generados en rellenos sanitarios, específicamente en el relleno de Bordo Poniente. En cada una de estas alternativas, se evaluó el proceso de adsorción con carbón activado como etapa de pulimiento. Los resultados obtenidos en este trabajo conducen a las siguientes conclusiones y recomendaciones:

1. El proceso de adsorción con carbón activado es un método muy eficiente para tratar los efluentes de los lixiviados pretratados por los métodos de coagulación-floculación (C-F), Fenton (FE) y coagulación-floculación + ozonación (CFO). Las eficiencias de remoción de color y DQO son las siguientes: 32.3 y 31 % respectivamente para el lixiviado pretratado por C-F; 38.4 y 20.7 % respectivamente para el lixiviado pretratado por Fenton; 65 y 78.5 % respectivamente para el lixiviado pretratado por C-F + ozonación parcial (pH = 5.5) y por último, 39 y 27 % respectivamente para el lixiviado pretratado por C-F + ozonación total (pH = 8.0). Sin embargo dichas eficiencias varían según el influente y el tipo de carbón activado utilizado en el proceso de adsorción.
2. Las eficiencias de remoción para cada tren de tratamiento son las siguientes: para el tren de tratamiento de C-F + adsorción con CA se obtiene una eficiencia de remoción de 96.2 % para el color y de 71.3 % para la DQO; para el tren de tratamiento de oxidación Fenton y adsorción con CA se obtiene una eficiencia de remoción de 91.7 % para el color y de 60 % para la DQO. En el caso del tren de tratamiento de C-F + ozonación + adsorción con CA las eficiencias de remoción de color y DQO obtenidas son: 98.9 % y 67.3 % respectivamente para la ozonación parcial (pH = 5.5) y 99.4 % y 80.3 % respectivamente para la ozonación total (pH = 8.0).
3. La calidad de los efluentes finales del proceso de adsorción para cada tren de tratamiento son los siguientes: para el tren de tratamiento de C-F + adsorción con CA se obtiene un efluente final con un color de 302 mg/L y una DQO de 1097 mg/L; para el tren de tratamiento de oxidación Fenton y adsorción con CA se obtiene un efluente final con un color de 665 mg/L y una DQO de 1538 mg/L. Los efluentes finales obtenidos para el tren de tratamiento de C-F + ozonación + adsorción con CA son: color = 25.5 mg/L y DQO = 655.5 mg/L para la ozonación parcial (pH = 5.5); color = 13.5 mg/L y DQO = 394.5 mg/L para la ozonación total (pH = 8.0).
4. Los resultados experimentales se ajustan correctamente al modelo de la isoterma de Freundlich, por lo que el análisis de resultados en reactor batch, se hizo con base a los coeficientes de esta ecuación. Para los tres pretratamientos aplicados en este trabajo, los coeficientes de regresión se sitúan entre 0.832 y 0.992 para el color y entre 0.82 y 0.999 para la DQO.
5. De modo general se puede decir que la oxidación por el método Fenton de compuestos orgánicos permite aumentar la eficiencia de remoción de color y DQO en reactor batch. Lo anterior se atribuye a que al fragmentarse la materia orgánica en compuestos de menor tamaño, hay un mayor acceso de dichos compuestos hacia los microporos de los carbones activados y, por consecuencia, una mayor eficiencia de adsorción.

6. La evaluación de nueve carbones activados permitió determinar que el material adsorbente que presenta mejores eficiencias de remoción de color y DQO para los tres influentes evaluados es el carbón mineral LQ1000. Debido a los resultados anteriores, este carbón fue seleccionado para realizar pruebas en reactor continuo.
7. Los resultados obtenidos en reactor continuo demuestran que al comparar los métodos de C-F y FE, éste último no presenta grandes ventajas desde el punto de vista de tiempo de operación y calidad del filtrado, ya que satura de manera muy rápida la columna (50 horas aproximadamente) comparado con el tiempo de saturación de la columna con la C-F (aproximadamente 80 horas). Además, la calidad del filtrado del pretratamiento de C-F es mejor que la del filtrado del pretratamiento de FE. Debido a esto se evaluó una oxidación con ozono al lixiviado clarificado (C-F) previa al CA, para determinar su influencia sobre el proceso de adsorción.
8. Para las dos condiciones de oxidación evaluadas en este trabajo: oxidación parcial de moléculas (pH = 5.5) y oxidación completa de moléculas (pH = 8.0), la acción del ozono tiene un efecto benéfico en el lixiviado clarificado, ya que presenta concentraciones residuales de color y DQO más bajas comparadas con las del efluente clarificado (CF). Sin embargo, con la oxidación parcial (pH = 5.5) se obtiene un efluente de mejor calidad en cuanto a DQO y COD, por lo que para optimizar el proceso de adsorción, se recomienda ampliamente aplicar esta condición de ozonación al lixiviado clarificado. Con el fin de determinar si la ozonación era o no recomendada en el tren de tratamiento fisicoquímico con CA, se recomienda hacer un análisis económico.
9. Desde el punto de vista económico, los costos de los sistemas de oxidación con peróxido de hidrógeno y de adsorción con carbón activado son comparables (\$ 358,600.00 y \$400,450.00 respectivamente) lo cual quiere decir que es viable utilizar el carbón activado para tratar los lixiviados de rellenos sanitarios, ya que la diferencia de costos entre los dos sistemas es de \$ 41,850.00. Esta diferencia se puede considerar poco significativa si se considera que el tratamiento de lixiviados con carbón activado es mucho más eficiente.
10. La oxidación con ozono resulta ser la opción menos viable, desde el punto de vista económico para tratar los lixiviados de rellenos sanitarios, ya que el costo para este sistema es tres veces mayor que los costos de los otros dos sistemas propuestos, en este caso particular de un flujo bajo (1.5 L/s). Sin embargo, este proceso podría ser factible en la medida que el gasto a tratar sea más importante.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFIA

- Amokrane A., C. Comel y J. Veron (1997) "Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation". *Wat. Res.* 31 (11), pp. 2775-2782.
- A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F. (1992) "Standard methods for the examination of water and wastewater" 17th. Ed.
- A.W. W. A. (1990) Seminar proceedings "Practical experiences with ozone for organics control and disinfection" B
- Barry L. K., Ron J. S. y Sheila F. M. (1990) "Speciality conference on water quality: management of landfills". *Wat. Pollut. Control Fed.* 37, pp. 1315-1334.
- Baudu M. (1990) "Etude des interactions soluté-fibres de charbon actif. Applications et régénération. Thèse de Doctorat, N°d'ordre 480, Université de Rennes 1.
- Bigot V., Luck F., Paillard H. y Wagner A. (1994) "Landfill leachate treatment: comparison of three oxidation processes using ozone". *Proceeding of 10A Region Conference Zurich*, pp. 219-228.
- Bilstad T. y Madland M. V. (1992) "Leachate minimization by reverse osmosis". *Wat. Sci. Technol.* 25, pp. 117-120.
- Boehm H.P. (1966) "Functional groups on the surface of solids". *Angewandte Chemie (International Edition)* 5 (6), pp. 533-439.
- Boyle W. C. y Ham R. K. (1974) "Biological treatability of landfill leachate". *J. Water Pollut. Control Fed.* 46, pp. 860-872.
- Butler J. A. V. y Ockrent C. (1930) "Studies in electrocapillarity. Part 3: The surface tensions of solutions containing two surface-active solutes". *J. Phys. Chem.* 34, pp. 2841-2859.
- Carter M.C., Weber W.J. y Olmstead K.P. (1992) "Effects of background dissolved organic matter on TCE adsorption by GAC". *JAWWA*, 84 (8), pp. 81-91.
- Chian E. S. K. y DeWalle F. B. (1976) "Sanitary landfill leachates and their treatment". *J. Env. Engng Div., ASCE* 102, pp. 411-431.
- Chian E. S. K. y DeWalle F. B. (1977) "Evaluation of leachate treatment volumen I. Characterization of leachate". *U.S. Environmental Protection Agency Report No. EPA-600/2-77-186a*, U.S. EPA, Cincinnati, OH 45268.
- Chudyk W.A. y Snoeyink V.L. (1981) "The removal of low levels of phenol by activated carbon in the presence of biological activity". *Report to the Water Resources Center Nr. 154*. Univ. of Illinois.

- Clark R. M., Symons J. M. y Ireland J. C. (1986) "Evaluating field-scale GAC systems for drinking water". *Journal of Environmental Engineering* 112 (4), pp. 744-756.
- Clark R. M. (1987a) "Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems". *Environ. Sci. Technol.* 21 (6), pp. 573-580.
- Clark R. M. (1987b) "Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function". *JAWWA* 79 (1), pp. 33-41.
- Crittenden J. C., Hand D. W., Arora H. y Lykins B. W. Jr. (1987) "Design considerations for GAC treatment of organics chemicals". *JAWWA* 79 (1), pp. 74-81.
- Cookson J. T. (1978) "Adsorption mechanisms (Chapter 7): The chemistry of organic adsorption on activated carbon. In: *Carbon Adsorption Handbook*". Edited by Cheremisinoff P. N. And Ellebursch F., Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.
- Crittenden J. C., Hand D. W., Arora H. y Lykins B. W. Jr., (1987) "Design considerations for GAC treatment of organics chemicals". *JAWWA*, 79 (1), pp. 74-81.
- Culp G. L. (1967) "Chemical treatment of raw sewage/1 and 2". *Water Wastes Eng.* 4 (7,10).
- Diamadopoulos E. (1994) "Characterization and treatment of recirculation-stabilized leachate". *Wat. Res.* 28 (2), pp. 2439-2445.
- Dostal K. A., Pierson R. C., Hager D. G. y Robeck G. G. (1965) "Carbon bed design criteria study at nitro". W. Va., *J. Amer. Water Works Assoc.* 57 (5), pp. 663-674.
- Dubin M.M. (1966) "Porous structure and adsorption properties on active carbon". *Dans Chemistry and Physics Carbon*. Walter P.L. Jr. Ed., New York.
- Durán Moreno A. (1997) "Contribution a L'étude de L'adsorption et de la biodegradation de composés organiques sur charbon actif: cas du phenol et de dérivés phenoliques" Thèse de Doctorat, Université de Rennes, N° d'ordre: 1807.
- Eckenfelder W. W. (1981) "Application of adsorption to Wastewater treatment". *Environ. Press. Inc.*, Nashville, Tenn.
- Ehrig H. J. (1984) "Treatment of sanitary landfill leachate: biological treatment". *Waste Mgmt Res.* 2, pp. 131-152.
- Ehrig H. J. (1989) "Physicochemical treatment in sanitary landfilling. Process. Technology and environmental impact". Edited by Kristense T. H., Cossu R. and Stegmann R. *Academic Press*, New York, pp. 285-297.

Environmental Protection Agency (1984 a) "Review of current RBC performance and design procedures". EPA-600/2-85-033.

Environmental Protection Agency (1984 b) "Design information on rotating biological contactors". EPA-600/2-84-106.

Environmental Protection Agency (1984 c) "Summary of design information on rotating biological contactors". EPA-430/9-84-008.

Enzminger J. D., Robertson D., Ahlert R. C. y Kosson D. S. (1987) "Treatment of landfill leachates". *J. Hazardous Materials* 14, pp. 83-101.

Fabre B. (1990) "Influence de la nature des sols et de la matière organique sur l'adsorption des pesticides. Consequences pour la pollution des nappes souterraines". Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.

Faust S. D. y Aly O. M. (1987) "Adsorption process for water treatment". Butterworths, Boston.

Fettig J., H. Stapel. C. Steinert y M Geiger (1996) "Treatment of landfill leachate by preozonation and adsorption in activated carbon columns". *Rev. Sci. Tech.* 34 (9), pp. 33-40.

Fiessinger F. (1979) "Biological activated carbon... A myth or a promising reality?". *Aqua* 2, pp. 5-7.

Fillos G. (1990) "Leachate treatment at the fresh kills landfill". University British Columbia, pp. 232-248.

Ford D. L. (1978) "Carbon adsorption as an advanced wastewater treatment process". *Prog. Wat. Tech.* 10, pp. 1-16.

Forgie D. J. L. (1988) "Selection of the most appropriate leachate treatment methods. Part 2: A review of recirculation, irrigation and potencial physico-chemical treatment methods". *Wat. Poll. Res. J. Can.* 23, pp. 329-340.

Freundlich H. (1906) "Über die adsorption in lösungen". *Z. Phys. Chem.* 57, pp. 385-470.

Fritz W. y Schlünder E. U. (1974) "Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon". *Chem. Eng. Sci.* 29 (5), pp. 1279-1282.

Gaid K. (1981) "Modes d'élimination de composés sur filtres". Thèse Docteur d'Etat, Université de Rennes 1, B, 344,200.

Gardiner E. R. (1973) "Experience with powdered carbon for taste and odour control, in: Activated Carbon in Water Treatment". *Water Res. Assoc. Conf., Univ. of Reading, England.*

Gau S. H. y Chang F. S. (1996) "Improved Fenton method to remove recalcitrant organics in landfill leachate". *Wat. Sci. Tech.*, 34 (7-8), pp. 455-462.

Grag D. R. y Ruthven (1973) "Theoretical prediction of breakthrough curves for molecular sieve adsorption columns I: Asymptotic solutions". *Chemical Engineering Science* 28, pp. 791-798.

Göddertz J.G., Matsumoto M.R. y Weber A.S. (1987) "Offline bioregeneration of granular activated carbon". *Proc. of Environmental Engineering. Amer. Soc. of Civil Eng., New York*, pp. 573-580.

Harmsen J. (1983) "Identification of organic compounds in leachate from a waste tip". *Wat. Res.* 17, pp. 699-705.

Harrington D. W. y Maris P. J. (1986) "The treatment of leachate: a UK perspective". *Wat. Pollut. Control.* 85, pp. 45-56.

Ho S., Boyle W. C. y Ham R. K. (1974) "Chemical treatment of leachates from sanitary landfills". *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 46 (7), pp. 1776-1791.

Holzel G. y Lentz H. (1980) "A mercury porosimeter up to 1.5 kbar". *High temperatures-High pressures* 12, pp. 113-116.

Horan N. J., Gohar H. y Hill B. (1996) "Applications of a granular activated carbon-biological fluidised bed for the treatment of landfill leachates containing high concentrations of ammonia". 2 nd. Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters. IAWQ. Athens, Greece.

Imai A., Onuma K., Inamori Y. y R. Sudo (1995) "Biodegradation and adsorption in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process". *Wat. Res.* 29 (2), pp. 687-694.

Irvine R. L., Sojka S. A. y Colaruotolo J. F. (1984) "Enhanced biological treatment of leachates from industrial landfills". *Hazardous waste* 1, pp. 123.

Jain J. S. y Snoeyink V. L. (1973) "Adsorption from bisolute systems on active carbon". *JWPCF* 45 (12), pp. 2463-2478.

J.L. Rodríguez Frutos, J. Iza López, E. Ruíz Romera (1997) "Lixiviados en vertederos de residuos sólidos urbanos: generación, control y tratamiento".

Johansen O. J. y Carlson D. A. (1976) "Characterization of sanitary landfill leachates". *Wat. Res.* 10, pp. 1129-1134.

Jossens L., Prausnitz J. M., Fritz E. U. y Myers A. L. (1978) "Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions". *Chem. Eng. Sci.* 33 (8), pp. 1097-1106.

- Kast W. y Otten W. (1989) "The breakthrough in fixed bed adsorbers: Methods of calculation and the effects of process parameters". *International Chemical Engineering* 29 (2), pp. 197-211.
- Keenan J. D., Steiner R. L. y Fungaroli A. A. (1983) "Chemical-physical leachate treatment". *J. Env. Engng Div., ASCE* 6, pp. 1371-1384.
- Keinath T. M. (1976) "Design and operation of activated carbon adsorbers used for industrial wastewater decontamination". *AICHE Symposium Series* 73 (166), pp. 1-8.
- Krug T. A. y McDougall S. (1988) "Preliminary assessment of a microfiltration. Reverse osmosis process for the treatment of landfill leachate". *Proc. Ind. Waste Conf., West Lafayette (Indiana)* 43rd. pp. 583-590.
- Langmuir I. (1918) "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". *J. Amer. Chem. Soc.* 40, pp. 1361-1403.
- Le Cloirec P. y Martin G. (1984) "Le charbon actif. Le matériau et son utilisation dans le traitement de l'eau". *T.S.M.-L'Eau* 79 (4), pp. 175-182.
- Le Cloirec P., Guernion C. Benbarka B. et. Martin G. (1986) "Modélisation et prévision de l'adsorption sur charbon actif. Cas de l'adsorption superficielle de solutés aromatiques en réacteurs discontinus". *Rev. Sci. de l'Eau* 5 (3), pp. 259-272.
- Leckie, J. (1979) "Landfill Management with Moisture Control".
- Lisk D. J. (1991) "Environmental effects of landfill". *Sci. Total Environ.* 100, pp. 415-468.
- Loizidou M., Papadopoulos, Kapetanios E. G. (1993) "Application of chemical oxidation for treatment of refractory substances in leachates". *J. Environ. Sci. Health, A* 28 (2), pp. 385-394.
- Lu, J. (1984) "Leachate production and management from municipal landfills". Summary and assessment, EPA-600-/9-81/002a.
- Lugowski A. (1989) "Biological treatment of landfill leachate". Purdue University, West Lafayette, Indiana.
- Mathews A. (1975) "Mathematical modeling of multicomponent adsorption in batch reactors". *Diss. Univ. Michigan.*
- McBean E. A., Rpberts F. A. y Farquhar G. (1995) "Solid waste landfill engineering and design. Chapter 11: Treatment of leachates". Practice Hall; Englewood. New Jersey, USA. pp. 293-354.
- McDougall W. J. (1980) "Containment and treatment of the Love Canal landfill leachate". *Journal of the Water Pollution Control Federation* 52 (12), pp. 2914-2924.

McGuire J. y Suffet H. (1978) "Adsorption of organics from domestic water supplies". JAWWA. Water Technology/Quality 11, pp. 621-636.

McGuire J. Suffet H. (1983) "Treatment of water by granular activated carbon". Advances in Chemistry Series 202, Amer. Chem. Soc. Conference. Div. Of Environ. Chem., Atlanta, Georgia.

Metcalf y Eddy (1991) "Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse". Third edition, McGraw-Hill, New York.

Millot N., Graned C., Wicker A., Faup G. M. y Navarro A. (1987) "Application of G. P. C. processing system to landfill leachates. Wat. Res. 21, pp. 709-715.

Modell M., De Filippi R.P. y Krukoni V. (1980) "Regeneration of activated carbon with supercritical carbon dioxide, in: Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase, Vol. 1". I.H. Suffet and M.J. McGuire (Eds.). Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.

Morawe B., Dilip S. Ramteke y Alfons Vogelpohl (1995) "Activated carbon column performance studies of biologically treated landfill leachate". Chemical Engineering and Processing 34, pp. 299-303.

Murin C. J. y Snoeyink V. L. (1979) "Competitive adsorption of 2, 4-dichlorophenol and 2, 4, 6-trichlorophenol in the nanomolar to micromolar concentration range". Environ. Sci. Technol. 13 (3), pp. 305-311.

Myers A. L. y Prausnitz J. M. (1965) "Thermodynamics of mixed gas adsorption". AIChE J. 11 (1), pp. 121-127.

Najm I. N., Snoeyink V. L., Suidan M. T., Lee C. H. y Richard Y. (1990) "Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC". JAWWA 82 (1), pp. 65-72.

Najm I. N., Snoeyink V. L., Lykins B. W. Jr. y Adams J. Q. (1991) "Using powdered activated carbon: a critical review". JAWWA 82 (1), pp. 65-72.

Nelson C. H. (1995) "Ozonation technology finds new application in remediation". Water and Wastewater International 10 (4), pp. 33-36.

Nicholas P. Cheremisinoff y Paul N. Cheremisinoff (1993) "Carbon adsorption for pollution control". PRT Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Noll K. E., Gounaris V. y Hou W. S. (1992) "Adsorption technology for air and water pollution control". Lewis publishers. Inc. U.S.A.

Orta de Velásquez M.T., Monje Ramírez I., Sánchez I. (1977) "Tratamiento de lixiviados peligrosos". Informe elaborado para el Instituto Nacional de Ecología por el Instituto de Ingeniería, UNAM. Proyecto N° 6374.

Orta de Velásquez M.T., Ramírez Zamora R. M., Monje Ramírez I., Torres L. y Díaz V. (1977a) "Tratabilidad de los lixiviados de la etapa III y IV del relleno sanitario de Bordo Poniente". Informe elaborado para la Dirección General de Servicios Urbanos del D.D.F. por el Instituto de Ingeniería, UNAM. Proyecto N° 7364.

Orta de Velásquez M.T., Ramírez Zamora R. M., Monje Ramírez I., Torres L. y Díaz V. (1977b) "Sustitución y disminución del consumo de reactivos químicos en la planta de tratamiento de lixiviados de Bordo Poniente". Informe elaborado para la Dirección General de Servicios Urbanos del D.D.F. por el Instituto de Ingeniería, UNAM. Proyecto N° 7365.

Oulman C. S. (1980) "The logistic curve as a model for carbon bed design". JAWWA 72 (1), pp. 50-53.

Pohland F. G. (1972) "Landfill stabilization with leachate recycle". A nnu. Prog. Rep. EPA-00658. Environmental Protection Agency, Washington, D. C.

Pohland F. G. y Kang S. J. (1975) "Sanitary landfill stabilization with leachate recycle and residual treatment". AIChE Symp. Ser. 145 (71), pp. 308.

Pohland F. G. (1980) "Leachate recycle as a landfill management option". J. Env. Engr. Div., ASCE, 102, pp. 1057.

Puri B.R., Kaistha B.C. y Vardhan Y. (1973) "Studies in surface chemistry of carbon blacks-VI. Adsorption isotherms of benzene on carbons associated with different surface oxygen complexes". Carbon 11, pp. 329-336.

Puri B.R., Bhardwaj S.S., Kumar B. y Mahajan O.P. (1975) "Adsorption of phenol from aqueous solution by carbons as influenced by surface oxygen complexes". J. Indian Chem. Soc. 52 (1), pp. 26-29.

Radke S. J. y Prausnitz J. M. (1972) "Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute liquid solutions". AIChE J 18 (4), pp. 761-768.

Randket S. J. y Jepsen C. P. (1982) "Effects of salts on activated carbon adsorption of fulvic acids". JAWWA 73 (2), pp. 84-93.

Robinson H. D. y Maris P. J. (1979) "Leachate from domestic waste: generation, composition and treatment". A review, Tech. Rep., U.K. Water Research Centre. Stevenage, 108.

Robinson H. D. (1980) "Leachate from domestic waste: studies on aerobic biological treatment I. Batch aeration studies". Tech. Rep., U.K. Water Research Centre, Stevenage, 135.

Robinson H. D. y Grantham G. (1988) "The treatment of landfill leachates in on-site aerated lagoon plants: experience in Britain and Ireland". Wat. Res. 22, pp. 733-747.

- Roda I., Marutovski R. M., Kaganov V. Y. y Antonyuk N. G. (1989) "Sorption method for separation of multicomponent mixtures of organic substances". *JAWWA* 81 (12), pp. 1059-1067.
- Rook J.J. (1983) "Comparison of the removal of halogenated and other organic compounds by six types of carbon in pilot filters, in: *Treatment of Water by Granular Activated Carbon*". M.J. McGuire and I.H. Suffet (Eds.). *Advances in Chemistry Series 202*, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., pp. 455-480.
- Ruff V.T. (1936), *Org. Chem. Ind. (USSR)* 2, pp. 351.
- Ruthven D. M. (1984) "Principles of adsorption and adsorption process". John Wiley and Sons, New York.
- Sahel A. (1993) "Contribution à l'étude en régime dynamique de la sorption sur charbon actif de molécules organiques. Comparaison et simplification de différents modèles". Thèse de Doctorat, Université de Limoges, N° d'ordre 4.
- Schafer, P. E. (1986) "First year's operating performance of the omega hills landfill pretreatment anaerobic filter". Purdue University, West Lafayette, Indiana.
- Scott J. P. y Ollis D. F. (1995) "Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment". *Environmental Progress* 14 (2), pp. 88-103.
- Scott M. P. (1981) "Leachate treatment options". *Solid Wastes Manag.* 10, pp. 13-24.
- Senior E. y Subari B. Shibani (1990) "Instalation of landfill sites. Chapter 4: Landfill leachate". CRC Press, USA. pp. 81-111.
- Sheindorf Ch., Rebhun M. y Sheintuch M. (1981) "A Freundlich-type multicomponent isotherm". *Journal of Colloid and Interface Science* 79 (1), pp. 136-142.
- Sheindorf Ch., Rebhun M. y Sheintuch M. (1982) "Organic pollutants adsorption". *Water Res.* 16, pp. 357-362.
- Sigurdson S.P. y Robinson C.W. (1978) "Substrate inhibited microbiological regeneration of granular activated carbon". *Can. J. Chem. Eng.* 56, pp. 330-339.
- Singer P. C. y Yen C. (1980) "Adsorption of alkyl phenols by activated carbon in: *Activated carbon adsorption from the aqueous phase*". Ed. by SUFFET I.H. and McGUIRE M. J., Ann Arbor, Michigan 1980, Vol. 1, 8, 167.
- Slater C. S., Uchrin G. y Ahlert R. C. (1983a) "Physico-chemical pretreatment of landfill leachates using coagulation". *J. Environ. Sci. Hlth.* 18, pp. 125-134.
- Slater C. S., Ahlert R. C. y Uchrin G. (1983b) "Treatment of landfill leachates by reverse osmosis". *Environ. Prog.* 2, pp. 251-257.

- Smith E.H. (1991) "Evaluation of multicomponent adsorption equilibria for organic mixtures onto activated carbon". *Water Res.*, 25 (2), 125.
- Solanet M. A., Cozzeti A. y Ropetti E. (1989) "Evaluación económica de proyectos de inversión".
- Sontheimer H., Crittenden J. C. y Summers R. S. (1988) "Activated carbon for water treatment". AWWA Research Foundation, Denver, U.S.A.
- Sorial G.A., Suidan M.T., Vidic R.D. y Brenner R.C. (1993) "Effect of GAC characteristics on adsorption of organics pollutants". *Water Environ. Res.*, 65 (1), pp. 53-57.
- Stanforth R., Ham R., Anderson M. y Stegmann R. (1979) "Development of a synthetic municipal landfill leachate". *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 51, pp. 1965-1975.
- Stegmann R. y Ehrig H. J. (1980) "Operation and design of biological leachate treatment plants". *Water Technol.* 12, pp. 919-947.
- Sudak R. G. (1989) "A summary report on municipal wastewater reclamation with ultrafiltration". Separation processes, Inc., San Marcos, CA.
- Syzdek A. C. y Ahlert R. C. (1984) "Separation of landfill leachate with polymeric ultrafiltration membranes". *J. Hazardous Materials* 9, pp. 209-220.
- Thornton R. J. y Blanc F. C. (1973) "Leachate treatment by coagulation and precipitation". *J. Environ. Eng. Div.* 99, pp. 535-544.
- Thomas A. Peters (1996) "Purification of landfill leachate with membrane technology". *Water Quality International*, pp. 23-26.
- Tien C. (1994) "Adsorption calculation and modelling". Butterworth-Heinemann Ed., U.S.A.
- U. S. Environmental Protection Agency (1973) "Physical-chemical wastewater treatment plant design". U. S. Environmental Protection Agency, Technology Transfer Seminar Publication.
- Vidic R. D., Suidan M. T., Traegner U. K. y Nakhla G. F. (1990) "Adsorption isotherms: illusive capacity and the role of oxygen". *Water Res.* 24 (10), pp. 1187-1195.
- Vidic R.D. y Suidan M.T. (1992a) "Operating capacity of GAC adsorbers – dissolved oxygen and extended service life". *Water Environ. Res.*, 64 (6), pp. 798-804.
- Vidic R.D. y Suidan M.T. (1992b) "Selecting batch studies for adsorbers design molecular oxygen role". *JAWWA*, 84 (3), pp. 101-109.
- Vidic R.D. y Suidan M.T. (1992c) "Effect of dissolved oxygen on phenols breakthrough from GAC adsorbers". *Water Sci. Technol. (G.B.)*, 26, 1185.

- Vidic R. D., Suidan M. T., Sorial G. A. y Brenner R. C. (1993) "Molecular oxygen and the adsorption of phenols-effect of functional groups". *Water Environ. Res.* 65 (2), pp. 156-161.
- Visvanathan C., Muttamara S., Babel S. (1994) "Treatment of landfill leachate by crossflow microfiltration and ozonation". *Separation Science and Technology* 29 (3), pp. 315-333.
- Walker P. L. Jr., Austin L. G. y Tietjen J. J. (1962) "Chemistry and Physics of Carbon". Vol 1, P. L. Walker Jr. Ed. Marcel Dekker, N. Y., pp. 327.
- Weber W. J. Jr. (1972) "Adsorption in physical process for water quality control". Ed. by Metcalf R. L. and Pitts, Wiley Interscience, N. Y.
- Weber W. J. Jr. y Chakravorti R. K. (1974) "Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers". *AIChE J.* 20 (2), pp. 228-238.
- Weber W. J. Jr. y Morris J. C. (1963) "Equilibria and capacities for adsorption on carbon". *J. Sanit. Eng. Div.* 89, pp. 31-59.
- Weber W. J. Jr. y Pirbazari M. (1964) "Adsorption of toxic and cancerogenic compounds from water". *JAWWA* 74 (4), pp. 203.
- Weber W. J. Jr. y Smith E. H. (1987) "Simulation and design models for adsorption process". *Environ. Sci.. Technol.* 21 (11), pp. 1040-1050.
- Welander U. y Henrysson T. (1998) "Physixal and chemical treatment of a nitrified leachate from a municipal landfill". *Environmental Technology* 19, pp. 591-599.
- Zhou M. L. (1992) "Modélisation de l'adsorption sur charbon actif". Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, N° d'ordre 724.

ANEXOS

ANEXO A

DISEÑO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA EL METODO FENTON

Conforme el número de factores de un diseño factorial 2^k aumenta, el número de ensayos necesarios para obtener una réplica completa del experimento sobrepasa los recursos de la mayoría de los experimentadores. Por ejemplo, una réplica completa de un diseño 2^6 requiere 64 ensayos.

El uso de diseños factoriales fraccionarios conduce a una gran economía y eficiencia en la experimentación. Estos diseños permiten, realizando pocas pruebas, estudiar simultáneamente la influencia de un gran número de factores o variables que determinan la respuesta de un experimento. El número de experimentos a realizar en un diseño factorial fraccionario es 2^{k-p} (p = número de variables dependientes).

La ventaja de estos planes estadísticos aplicados a la investigación es que permiten adquirir y analizar datos de manera organizada, además de estimar la validez de la información adquirida y sobre todo, la obtención de las condiciones óptimas de un proceso.

En este trabajo se presentan la matrices de experimentos calculadas para los parámetros de estudio de los métodos Fenton y de ozonación. Las variables de estudio del método Fenton son: contenido de carbón orgánico disuelto, pH, tiempo de reacción y DQO. Las variables específicas son: la relación $H_2O_2/FeSO_4$ y la dosis de H_2O_2 . El tiempo de reacción y la DQO se encuentran representados como resultado de una interacción entre los cuatro primeros factores. En el proceso de ozonación se controlaron cuatro parámetros: pH, dosis de O_3 , tiempo de contacto de O_3 y la relación H_2O_2/O_3 . La variable específica es el pH y no hay factores dependientes.

Para ambos métodos de estudio hay cuatro factores de interés, cada uno en dos niveles (alto y bajo), por lo que el número de experimentos a realizar es $2^4 = 16$ ensayos (2^{6-2} y para Fenton y 2^4 para ozonación) Para la ozonación, el diseño se desarrolló para obtener un modelo matemático que permitiera determinar los valores de los parámetros para dos condiciones:

- 1) Máxima oxidación de moléculas (mineralización o CO_2)
- 2) Oxidación parcial de moléculas (subproductos de ozonación).

A continuación se presenta la matriz de experimentos para los parámetros del método Fenton y en el anexo B se presenta la matriz correspondiente para el método de ozonación.

Tabla A.1 Matriz de datos codificados para el diseño 2⁴ para determinar las condiciones óptimas del método Fenton

EXP.	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₃ X ₄	X ₁ X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₄	X ₁ X ₃ X ₄	X ₂ X ₃ X ₄	X ₁ X ₂ X ₃ X ₄
1	1	1	1	1	1	1	1	1	+1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	-1	1	1	-1	+1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1
3	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
4	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1
5	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
6	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1
7	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	+1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
8	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	1	1	1	1	1	-1	-1
9	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	+1	1	1	-1	-1	-1	1	1
10	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
11	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1
12	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1
13	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
14	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
15	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	+1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
16	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	+1	1	1	-1	-1	-1	-1	1

Donde:

METODO FENTON

X₁ = relación H₂O₂ (g/g)

X₂ = dosis de H₂O₂ (g/L)

X₃ = carbón orgánico disuelto (mg/L)

X₄ = pH

X₅ = X₁ X₂ X₃ X₄ = tiempo de reacción (t) en min

X₆ = X₃ X₄ = demanda química de oxígeno (DQO) en mg/L

NIVEL

-1 +1

1 10

0.5 5.0

130 1300

3 8.8

10 30

250 2500

Tabla A.2 Datos experimentales para el diseño 2⁴ para determinar las condiciones óptimas del método Fenton

EXP.	X ₁ (H ₂ O ₂ /FeSO ₄)	X ₂ (H ₂ O ₂)	X ₃ (COD)	X ₄ (pH)	X ₁ X ₂ X ₃ X ₄ θ	X ₃ X ₄ (DQO)
1	10	5	1300	8.8	30	2500
2	10	5	1300	3.0	10	250
3	10	5	130	8.8	10	250
4	10	5	130	3.0	30	2500
5	10	0.5	1300	8.8	10	2500
6	10	0.5	1300	3.0	30	250
7	10	0.5	130	8.8	30	250
8	10	0.5	130	3.0	10	2500
9	1	5	1300	8.8	10	2500
10	1	5	1300	3.0	30	250
11	1	5	130	8.8	30	250
12	1	5	130	3.0	10	2500
13	1	0.5	1300	8.8	30	2500
14	1	0.5	1300	3.0	10	250
15	1	0.5	130	8.8	10	250
16	1	0.5	130	3.0	30	2500

La ecuación que define el modelo es la siguiente:

$$y = -967.13 - 168.81 X_2 - 576.31 X_3 + 1137.94 X_4 - 508.625 X_1 X_2 - 311.875 X_1 X_4 + 366 X_2 X_4 + 1155.5 X_3 X_4 - 389.81 X_1 X_2 X_3 - 370.56 X_1 X_3 X_4 + 509.06 X_2 X_3 X_4$$

Los términos que no aparecen en la ecuación es porque no tienen influencia significativa.

Los valores de las condiciones óptimas, tanto para el pH como para la dosis de los coagulantes, fueron obtenidos mediante la resolución de la ecuación anterior para un intervalo dado de valores, con la ayuda del programa de computadora Excel. Para el pH se obtuvo un valor de 3.37 y para las dosis de los coagulantes (H₂O₂ y FeSO₄), de 1000 mg/L respectivamente.

Los valores anteriores se utilizaron en el procedimiento experimental para el pretratamiento del lixiviado crudo por método Fenton.

ANEXO B

Tabla B.1 Matriz de datos codificados para el diseño 2⁴ para determinar las condiciones óptimas del método de ozonación

EXP.	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₃ X ₄	X ₁ X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₄	X ₁ X ₃ X ₄	X ₂ X ₃ X ₄	X ₁ X ₂ X ₃ X ₄
1	1	1	1	1	1	1	1	1	+1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	-1	1	1	-1	+1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1
3	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
4	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1
5	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
6	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1
7	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	+1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
8	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	1	1	1	1	1	-1	-1
9	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	+1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
10	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	+1	-1	-1	-1	1	1	-1	1
11	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
12	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1
13	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
14	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
15	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	+1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
16	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	+1	1	1	-1	-1	-1	-1	1

Donde:

ONZONACION

NIVEL

- 1 +1
- 5.5 8.0
- 100 300
- 5 15
- 0 0.4

X₁ = pH

X₂ = dosis de O₃ (mg/L)

X₃ = tiempo de contacto de O₃ (min)

X₄ = mol H₂O₂/mol O₃

ANEXO B

Tabla B.2 Datos experimentales para el color en el diseño 2^4 para determinar las condiciones óptimas del método de ozonación

EXP.	X_1 (pH)	X_2 (dosis de O_3)	X_3 (tiempo de contacto de O_3)	X_4 (mol H_2O_2 /mol O_3)	Comb. de Tratamientos	(colorf - color i)
1	8.0	300	15	0.4	(1)	-157
2	8.0	300	15	0	X_1	-130
3	8.0	300	5	0.4	X_2	-145.5
4	10	300	5	0	$X_1 X_2$	-281
5	8.0	100	15	0.4	X_3	-86
6	8.0	100	15	0	$X_1 X_3$	-35.5
7	8.0	100	5	0.4	$X_2 X_3$	-35.5
8	8.0	100	5	0	$X_1 X_2 X_3$	18
9	5.5	300	15	0.4	X_4	76
10	5.5	300	15	0	$X_1 X_4$	423
11	5.5	300	5	0.4	$X_2 X_4$	345
12	5.5	300	5	0	$X_1 X_2 X_4$	-119
13	5.5	100	15	0.4	$X_3 X_4$	64.5
14	5.5	100	15	0	$X_1 X_3 X_4$	157.5
15	5.5	100	5	0.4	$X_2 X_3 X_4$	292.5
16	5.5	100	5	0	$X_1 X_2 X_3 X_4$	329

Tabla B.3 Datos experimentales para la DQO en el diseño 2^4 para determinar las condiciones óptimas del método de ozonación

EXP.	X_1 (pH)	X_2 (dosis de O_3)	X_3 (tiempo de contacto de O_3)	X_4 (mol H_2O_2 /mol O_3)	Comb. de Tratamientos	(DQOf - DQOi)
1	8.0	300	15	0.4	(1)	30
2	8.0	300	15	0	X_1	-50
3	8.0	300	5	0.4	X_2	287.5
4	10	300	5	0	$X_1 X_2$	351.5
5	8.0	100	15	0.4	X_3	-17
6	8.0	100	15	0	$X_1 X_3$	190.75
7	8.0	100	5	0.4	$X_2 X_3$	138
8	8.0	100	5	0	$X_1 X_2 X_3$	439.5
9	5.5	300	15	0.4	X_4	306.5
10	5.5	300	15	0	$X_1 X_4$	420.5
11	5.5	300	5	0.4	$X_2 X_4$	460
12	5.5	300	5	0	$X_1 X_2 X_4$	358
13	5.5	100	15	0.4	$X_3 X_4$	243.5
14	5.5	100	15	0	$X_1 X_3 X_4$	95.5
15	5.5	100	5	0.4	$X_2 X_3 X_4$	205.5
16	5.5	100	5	0	$X_1 X_2 X_3 X_4$	110

Las ecuaciones que definen los modelos para el color y la DQO son las siguientes:

$$\Delta_{\text{color}} = 125.31 - 231.94 X_1 - 50.25 X_2 + 26.19 X_3 - 21.63 X_1 X_2 - 21.81 X_1 X_3 + 89.12 X_2 X_3 + 21.81 X_2 X_4 - 32.25 X_3 X_4 - 58.75 X_1 X_2 X_3 - 25.56 X_2 X_3 X_4$$

$$\Delta_{\text{DQO}} = 223.11 - 51.83 X_1 + 47.39 X_2 - 70.64 X_3 - 63.92 X_1 X_2 - 62.2 X_1 X_3 - 45.29 X_1 X_4 + 48.8 X_1 X_2 X_4 + 25.08 X_1 X_3 X_4$$

Los términos que no aparecen en la ecuación es porque no tienen ninguna influencia significativa.

Los valores de las condiciones óptimas, tanto para el tiempo de contacto como para la dosis de ozono, fueron obtenidos mediante la resolución de las ecuación anteriores para un intervalo dado de valores, con la ayuda del programa de computadora Excel. Para las dos condiciones empleadas (oxidación parcial y total) se obtuvo un valor de 15 min para el tiempo de contacto de ozono y de 100 mg/L para la dosis de ozono.

Los valores anteriores se utilizaron en el procedimiento experimental para el pretratamiento del lixiviado crudo por el método de ozonación.

ANEXO C

C.1 Efluentes de adsorción de color y DQO obtenidos con los lixiviados pretratados por C-F, Fenton y C-F +ozonación.

Tabla C.1 Efluentes de adsorción de color obtenidos con el lixiviado pretratado por C-F con diferentes carbones activados.

DOSIS mg/L	MADERA CLARIMEX	MADERA NOBRAC	MINERAL F400	MINERAL LQ1000	COCO NOBRAC	MINERAL LQ900	MINERAL BPL	MINERAL NOBRAC	MINERAL F200
0	446	446	446	446	446	446	446	446	446
1	252	247	257	355	361	398	410	431	372
3	160	184	156	249	246	313	327	391	258
5	150	158	135	174	187	258	242	366	233
7	136	135	127	159	175	228	210	338	204

Tabla C.2 Efluentes de adsorción de DQO obtenidos con el lixiviado pretratado por C-F con diferentes carbones activados.

DOSIS mg/L	MADERA CLARIMEX	MADERA NOBRAC	MINERAL F400	MINERAL LQ1000	COCO NOBRAC	MINERAL LQ900	MINERAL BPL	MINERAL NOBRAC	MINERAL F200
0	1590	1590	1590	1590	1590	1590	1590	1590	1590
1	1365.5	1475.5	1175.5	1255.5	1275.5	1415.5	1455.5	1508.8	1495.5
3	1095.5	1265.5	978.8	938.8	955.5	1195.5	1185.5	1365.5	1175.5
5	1015.5	1185.5	865.5	795.5	795.5	1105.5	1045.5	1245.5	1002.5
7	925.5	1095.5	755.5	765.5	708.8	1005.5	905.5	1125.5	882.5

Tabla C.3 Efluentes de adsorción de color obtenidos con el lixiviado pretratado por Fenton con diferentes carbones activados.

DOSIS (mg/L)	MADERA CLARIMEX	MADERA NOBRAC	MINERAL F400	MINERAL LQ1000	COCO NOBRAC	COLOR LQ900	COLOR BPL	COLOR MINERAL (NB)	COLOR F200
0	1080	1080	1080	1080	1080	1080	1080	1080	1080
0.5	955	795	935	985	1025	935	1025	1080	948
1	905	449	765	795	965	895	980	1080	905
3	638	240	502	534	765	735	850	1080	765
5	424	189	410	365	635	615	760	1060	685
7	311	166	277	302	525	529	630	1020	560

Tabla C.4 Efluentes de adsorción de DQO obtenidos con el lixiviado pretratado por Fenton con diferentes carbones activados.

DOSIS (mg/L)	MADERA CLARIMEX	MADERA NOBRAC	MINERAL F400	MINERAL LQ 1000	COCO NOBRAC	MINERAL LQ900	MINERAL BPL	MINERAL M9 (NB)	MINERAL F200
0	1940	1940	1940	1940	1940	1940	1940	1940	1940
0.5	1375.5	1815.5	1905.5	1875.5	1765.5	1685.5	1285.5	1385.5	1895.5
1	1315.5	1718.5	1667.5	1705.5	1625.5	1585.5	1175.5	1365.5	1765.5
3	1185.5	1538.5	1365.5	1371.5	1295.5	1235.5	1005.5	1298.5	1445.5
5	1075.5	1385.5	1218	1155.5	1095.5	1005.5	900.5	1235.5	1225.5
7	998.5	1295.5	1115.5	1071.5	1065.5	901.5	770.5	1115.5	1095.5

Tabla C.5 Efluentes de adsorción de color obtenidos con el lixiviado pretratado por C-F + ozonación parcial (pH = 5.5) con diferentes carbones activados.

DOSIS (mg/L)	MADERA NOBRAC	COCO NOBRAC	MINERAL F400	MINERAL LQ1000
0	73	73	73	73
0.5	37	42	49	51
1	26	24	25	37
3	10	6	9	14
5	7	3	3	10
7	1	1	1	1

Tabla C.6 Efluentes de adsorción de DQO obtenidos con el lixiviado pretratado por C-F + ozonación parcial (pH = 5.5) con diferentes carbones activados.

DOSIS (mg/L)	MADERA NOBRAC	COCO NOBRAC	MINERAL F400	MINERAL LQ1000
0	1078	1078	1078	1078
0.5	903	950	923	842
1	781	865	803	731
3	675	744	653	580
5	583	593	537	421
7	462	468	513	383

Tabla C.7 Efluentes de adsorción de color obtenidos con el lixiviado pretratado por C-F + ozonación total (pH = 8.0) con diferentes carbones activados.

DOSIS (mg/L)	MADERA NOBRAC	COCO NOBRAC	MINERAL F400	MINERAL LQ1000
0	63	63	63	63
0.5	55	37	22	30
1	27	21	18	18
3	21	13	8	9
5	16	7	3	2
7	6	1	2	1

Tabla C.8 Efluentes de adsorción de DQO obtenidos con el lixiviado pretratado por C-F + ozonación total (pH = 8.0) con diferentes carbones activados.

DOSIS (mg/L)	MADERA NOBRAC	COCO NOBRAC	MINERAL F400	MINERAL LQ1000
0	542	542	542	542
0.5	485	496	485	451
1	453	471	459	419
3	430	435	408	370
5	421	399	353	363
7	393	377	325	301