

68



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

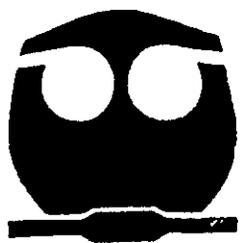
FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

ELIMINACION DE COLOR EN LIXIVIADOS DE  
RELLENOS SANITARIOS POR OXIDACION QUIMICA  
CON OZONO Y PEROXIDO DE HIDROGENO — Fe<sup>3+</sup>

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERA QUIMICA**  
P R E S E N T A :  
**ROSARIO ROSAURA GUTIERREZ CASTRO**



MEXICO, D. F.

231489

2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

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

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

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

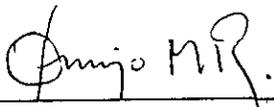
UNAM

**Jurado asignado:**

- Presidente:** Prof. José María García Saiz  
**Vocal:** Prof. Rodolfo Torres Barrera  
**Secretario:** Prof. Ignacio Monje Ramírez  
**1º. Suplente:** Prof. Estela Roque Villada  
**2º Suplente:** Prof. Landy Irene Ramírez Burgos

**Sitio donde se desarrolló el tema:** Instituto de Ingeniería, UNAM, Edificio 5.

**Asesor del tema:**



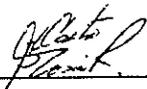
M. en B. Ignacio Monje Ramírez

**Supervisor técnico:**



M. en I. José Luis Martínez Palacios

**Sustentante:**



Rosario Rosaura Gutiérrez Castro

## DEDICATORIAS

A mi madre (in memoriam)

Por su ejemplo y por el gran amor incondicional que me brindó en todo momento.

A mi padre.

Por enseñarme que el trabajo es la base de todo éxito.

A mis hermanos.

Leidy: Por estar cuando te necesito...

Airmando: Por tu confianza...

Carlos: Por enseñarme que no hay obstáculos...

Joel: Por ser paciente...

Jaekig: Por tu apoyo...

Alicia: Por tu apoyo y saber esperar...

Beto: Por compartir siempre tus sonrisas...

Paco: Por ser el más pequeño y darnos el ejemplo...

¡GRACIAS!, por existir.

A mi prima Leonor.

Por tener un corazón tan grande y darme un poco de él.

¶ Juan Manuel (la X).

Por todo el tiempo compartido, por tu apoyo y por estar en mí.

¶ mis grandes amigas.

Gina: Gracias por mostrarme que a pesar de las piedras que se encuentran en el camino hay que seguir en él, aunque se tenga que desviar un poco.

Rachel: Gracias por enseñarme que la responsabilidad siempre trae detrás... cosas buenas.

Lupita: Gracias a ti descubrí que la vida no sólo es escuela y trabajo sino también diversión, por supuesto... en su momento.

Maru: Gracias por permitirme ser tu amiga ya que personas como tú son muy valiosas... Vamos... siempre hacia adelante.

¶ mis amigos.

Daniel Saavedra, Oscar Argueta, Oscar Gómez, Antonio Luis, Leonel Franco y... a todos aquellos que no menciono pero que saben que siempre están en mi pensamiento.

¶ Fernando.

Por mostrarme el valor de las cosas.

¶ Harón.

Gracias por el gran apoyo que me diste.

## AGRADECIMIENTOS

A el M. En B. Ignacio Monje.

Por compartir sus conocimientos conmigo, por haberme permitido colaborar en este trabajo, y por brindarme todo el apoyo para concluirlo... Mil gracias

A el M. En I. José Luis Martínez.

Por la valiosa aportación en la revisión de este trabajo y poder concluirlo satisfactoriamente.

A la Dra. Ma. Teresa Orta.

Por dejar integrarme a su equipo de trabajo y por su valioso apoyo durante toda mi estancia en el Instituto de Ingeniería

A el director técnico: Dr. Raúl Sergio Cuéllar Salinas y al subdirector: Ing. Conrado Sarmiento Blizher responsables de la DIRECCIÓN TÉCNICA DE DESECHOS SÓLIDOS (Dirección General de Servicios Urbanos) del relleno sanitario Bordo Poniente.

Por permitirnos la entrada al mismo para seguir con la investigación del tratamiento de los lixiviados.

A todas las personas que conocí en el Instituto de Ingeniería y que estuvieron en toda la disposición de apoyarme durante la investigación.

A todos los profesores de la Facultad de Química que compartieron sus experiencias y conocimientos dentro de las aulas y que me guiaron a cada paso.

A la UNAM por permitirme ser uno más de sus miembros.

# CONTENIDO

## OBJETIVOS

## INTRODUCCIÓN

<b>1 ANTECEDENTES</b> .....	<b>1</b>
1.1 Lixiviados de rellenos sanitarios.....	1
1.1.1 Generación.....	2
1.1.2 Composición química.....	2
1.1.3 Tratamiento fisicoquímico.....	4
1.1.3.1 Precipitación química.....	5
1.1.3.2 Coagulación – Flocculación.....	5
1.1.3.3 Adsorción.....	5
1.1.3.4 Oxidación química.....	6
1.1.3.5 Procesos de membrana.....	6
1.2 Color: orígenes y problemas en el tratamiento de aguas.....	7
1.3 Métodos de tratamiento para la eliminación de color en agua.....	10
1.4 Compuestos asociados a la presencia de color en lixiviados de rellenos sanitarios.....	12
1.5 Oxidación química aplicada al tratamiento de aguas.....	14
1.5.1 Principio y teoría de la oxidación química.....	15
1.5.2 Oxidación química con ozono.....	16
1.5.2.1 Aplicaciones.....	22
1.5.2.2 Tipos de cámaras de contacto.....	27
1.5.3 Oxidación química con peróxido de hidrógeno catalizado con $Fe^{3+}$ .....	30
1.5.3.1 Aplicaciones.....	31
1.5.4 Procesos avanzados de oxidación química aplicados al tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios.....	33
1.6 Situación actual del tratamiento de lixiviados en México.....	35
<b>2 MATERIAL Y MÉTODOS</b> .....	<b>37</b>
2.1 Metodología experimental.....	37

2.1.1 Muestreo y caracterización fisicoquímica de los lixiviados en estudio.....	38
2.1.2 Pruebas de tratabilidad por coagulación – floculación con sales metálicas.....	38
2.1.3 Oxidación química de lixiviados.....	40
2.1.3.1 Oxidación con ozono.....	40
2.1.3.2 Oxidación con peróxido de hidrógeno catalizado con $Fe^{3+}$ .....	42
2.2 Procedimientos analíticos.....	43
2.2.1 Análisis de parámetros fisicoquímicos.....	43
2.2.2 Cuantificación del ozono en fase gas y en fase líquida.....	43
<b>3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>49</b>
3.1 Caracterización fisicoquímica de los lixiviados en estudio.....	49
3.2 Optimización del proceso de coagulación – floculación como etapa de pretratamiento utilizando sulfato férrico y policloruro de aluminio.....	50
3.3 Eliminación de color y materia orgánica por oxidación química con ozono en lixiviados tratados por coagulación – floculación.....	52
3.4 Eliminación de color y materia orgánica por oxidación química con $H_2O_2 - Fe^{3+}$ en lixiviados tratados por coagulación – floculación.....	64
3.5 Cinética de eliminación de color.....	70
3.6 Propuesta para sustituir algunos reactivos del tren de tratamiento fisicoquímico de lixiviados del relleno sanitario Bordo Poniente.....	71
<b>4 CONCLUSIONES.....</b>	<b>73</b>
<b>5 RECOMENDACIONES.....</b>	<b>75</b>
<b>6 BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>76</b>
<b>7 ANEXO</b>	

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Parámetros fisicoquímicos de lixiviado estabilizado.....	3
<b>Tabla 2.</b> Principales tipos de lixiviados.....	4
<b>Tabla 3.</b> Estructuras químicas de compuestos orgánicos y colorantes sintéticos.....	9
<b>Tabla 4.</b> Color en agua potable.....	12
<b>Tabla 5.</b> Fraccionamiento de los principales cationes asociados a coloides.....	13
<b>Tabla 6.</b> Especies típicas involucradas en reacciones Redox.....	16
<b>Tabla 7.</b> Toxicidad del ozono.....	17
<b>Tabla 8.</b> Constantes físicas del ozono.....	18
<b>Tabla 9.</b> Tipos de reacción del ozono molecular.....	20
<b>Tabla 10.</b> Especies de los mecanismos de reacción y descomposición del ozono.....	21
<b>Tabla 11.</b> Plantas de agua que emplean ozono como parte del tren de tratamiento.....	24
<b>Tabla 12.</b> Características de los generadores de ozono.....	26
<b>Tabla 13.</b> Tipo de difusor por aplicación.....	27
<b>Tabla 14.</b> Constantes físicas de soluciones de peróxido de hidrógeno.....	30
<b>Tabla 15.</b> Eliminación de compuestos orgánicos por oxidación avanzada.....	34
<b>Tabla 16.</b> Diseño de experimentos para la optimización del proceso de coagulación – floculación con sulfato férrico.....	39
<b>Tabla 17.</b> Diseño de experimentos para la optimización del proceso de coagulación – floculación con policloruro de aluminio.....	40
<b>Tabla 18.</b> Parámetros de importancia y técnicas analíticas empleadas en su determinación . . .	43
<b>Tabla 19.</b> Caracterización fisicoquímica del lote de lixiviados BP/ 27-05-99.....	49
<b>Tabla 20.</b> Caracterización fisicoquímica del lote de lixiviados BP/ 12-07-99.....	49
<b>Tabla 21.</b> Modelos resultantes de la optimización del proceso de coagulación – floculación .....	50
<b>Tabla 22.</b> Condiciones óptimas para la prueba de coagulación – floculación .....	51
<b>Tabla 23.</b> Características de lixiviado crudo y tratado por coagulación para someter a oxidación.....	52
<b>Tabla 24.</b> Eliminación de color en el efluente obtenido por coagulación con $Fe_2(SO_4)_3$ sin precipitación de hierro.....	53
<b>Tabla 25.</b> Eliminación de color en el efluente obtenido por coagulación con $Fe_2(SO_4)_3$ con precipitación de hierro.....	53

<b>Tabla 26.</b> Eliminación de color en el efluente obtenido por coagulación PAX-16.....	55
<b>Tabla 27.</b> Eliminación de DQO total en el efluente obtenido por coagulación con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sin precipitación de hierro.....	60
<b>Tabla 28.</b> Eliminación de DQO total en el efluente obtenido por coagulación con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ con precipitación de hierro.....	60
<b>Tabla 29.</b> Eliminación de DQO total en el efluente obtenido por coagulación PAX-16.....	61
<b>Tabla 30.</b> Eliminación de color con diferentes dosis aplicadas de ozono.....	64
<b>Tabla 31.</b> Oxidación química con $\text{H}_2\text{O}_2$ usando $\text{Fe}^{3+}$ como catalizador (1ª serie experimentos)..	64
<b>Tabla 32.</b> Eliminación de color aplicando $\text{H}_2\text{O}_2$ usando $\text{Fe}^{3+}$ como catalizador.....	65
<b>Tabla 33.</b> Eliminación de DQO aplicando $\text{H}_2\text{O}_2$ usando $\text{Fe}^{3+}$ como catalizador.....	65
<b>Tabla 34.</b> Oxidación química con $\text{H}_2\text{O}_2$ usando $\text{Fe}^{3+}$ como catalizador (2ª serie experimentos)..	67
<b>Tabla 35.</b> Eliminación de color aplicando $\text{H}_2\text{O}_2$ usando $\text{Fe}^{3+}$ como catalizador.....	68
<b>Tabla 36.</b> Resultados para el cálculo de la cinética de color de seudo primer orden.....	70

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Componentes básicos de un relleno sanitario.....	1
<b>Figura 2.</b> Cámara de contacto en tres etapas con difusor de burbujas.....	28
<b>Figura 3.</b> Cámara de contacto tipo Kerag.....	28
<b>Figura 4.</b> Cámara de contacto con lecho empacado.....	28
<b>Figura 5.</b> Cámara de contacto y difusión en tubo profundo "U".....	28
<b>Figura 6.</b> Cámara de contacto con difusor de plato poroso.....	29
<b>Figura 7.</b> Cámara de contacto con difusor de turbina radial estático sumergido.....	29
<b>Figura 8.</b> Tren de tratamiento de lixiviados de la planta Bordo Poniente.....	35
<b>Figura 9.</b> Arreglo experimental del sistema de ozonación.....	41
<b>Fotografía 1.</b> Inicio de la prueba.....	57
<b>Fotografía 2.</b> Minuto 5 de reacción.....	57
<b>Fotografía 3.</b> Minuto 10 de reacción.....	57
<b>Fotografía 4.</b> Final de la prueba de oxidación.....	57
<b>Fotografía 5.</b> Comparación del efluente de coagulación, después de oxidación y 2 días después de oxidación respectivamente.....	57
<b>Fotografía 6.</b> Inicio de la prueba.....	58
<b>Fotografía 7.</b> Minuto 5 de reacción.....	58
<b>Fotografía 8.</b> Minuto 10 de reacción.....	58
<b>Fotografía 9.</b> Final de la prueba de oxidación.....	58
<b>Fotografía 10.</b> Inicio de la prueba.....	69
<b>Fotografía 11.</b> Precipitación del hierro a pH 8.0.....	69
<b>Fotografía 12.</b> Comparación de los efluentes después de la oxidación de las diferentes relaciones Fe: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> empleadas.....	69
<b>Figura 10.</b> Proceso fisicoquímico de tratamiento de la planta de lixiviados del relleno Sanitario Bordo Poniente, México.....	72

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

<b>Gráfica 1.</b>	Efecto del ozono en la eliminación de color del efluente obtenido por coagulación con sulfato férrico (FERIX), sin precipitación previa de hierro.....	54
<b>Gráfica 2.</b>	Efecto del ozono en la eliminación de color del efluente obtenido por coagulación con sulfato férrico (FERIX), con precipitación previa de hierro.....	55
<b>Gráfica 3.</b>	Efecto del ozono en la eliminación de color del efluente obtenido por coagulación con PAX-16.....	56
<b>Gráfica 4.</b>	Efecto del ozono en la eliminación de color y su relación con compuestos aromáticos medidos a 250 nm a partir del efluente obtenido por coagulación con PAX-16.....	59
<b>Gráfica 5.</b>	Efecto del ozono en la eliminación de DQO del efluente obtenido por coagulación con sulfato férrico (FERIX), sin precipitación previa de hierro.....	62
<b>Gráfica 6.</b>	Efecto del ozono en la eliminación de DQO del efluente obtenido por coagulación con sulfato férrico (FERIX), con precipitación previa de hierro.....	62
<b>Gráfica 7.</b>	Efecto del ozono en la eliminación de DQO del efluente obtenido por coagulación con PAX-16.....	63
<b>Gráfica 8.</b>	Efecto del ozono en la eliminación de DQO y el color en el efluente obtenido por coagulación con PAX-16.....	63
<b>Gráfica 9.</b>	Eliminación de color con $H_2O_2$ usando $Fe^{3+}$ como catalizador (1ª serie).....	66
<b>Gráfica 10.</b>	Eliminación de DQO con $H_2O_2$ usando $Fe^{3+}$ como catalizador (1ª serie).....	67
<b>Gráfica 11.</b>	Eliminación de color con $H_2O_2$ usando $Fe^{3+}$ como catalizador (2ª serie).....	68
<b>Gráfica 12.</b>	Cinética de eliminación de color en efluente obtenido por coagulación – floculación(seudo primer orden).....	71

## OBJETIVOS

### Objetivo general.

Eliminar el color presente en lixiviados de rellenos sanitarios tratados por coagulación – floculación, mediante la oxidación química con ozono y reacción Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{3+}$ ) respectivamente.

### Objetivos particulares.

1. Revisión bibliográfica sobre la oxidación química de lixiviados de rellenos sanitarios.
2. Llevar a cabo la caracterización fisicoquímica de los lixiviados del relleno sanitario Bordo Poniente (BP) mediante la determinación de los parámetros pH, color, DQO, conductividad, turbiedad y alcalinidad.
3. Determinar las condiciones óptimas de pretratamiento de lixiviados por coagulación – floculación empleando  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y policloruro de aluminio (PAX-16).
4. Cuantificar el efecto del  $\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{3+}$  en la eliminación de color y materia orgánica (medida como DQO) en los efluentes obtenidos por coagulación – floculación buscando la mejor alternativa de tratamiento.
5. Establecer las condiciones óptimas del proceso de oxidación química seleccionado (pH, dosis de agente oxidante, tiempo de contacto) para la eliminación de color en un proceso semicontinuo.
6. Determinar la cinética de eliminación de color y DQO por oxidación química en un proceso semicontinuo.

## INTRODUCCIÓN

De acuerdo con los datos publicados por la Secretaría de Desarrollo Social (SEDESOL, 1997), se generan más de 80 000 toneladas al día de residuos sólidos en la República Mexicana, y de ellos se recolecta sólo el 80%. El resto se deja en barrancas, ríos y demás lugares inadecuados para su disposición final. De ese 80% recolectado en el país, el 70% se disponen en "tiraderos a cielo abierto" los cuales ocasionan efectos negativos al ambiente, como la contaminación de fuentes naturales de agua, suelo y aire.

La alternativa a dichos problemas es el uso del relleno sanitario como método seguro de disposición final, siendo hoy en día la opción más viable desde el punto de vista técnico y económico en el país. A pesar de ello un problema asociado a la disposición final de residuos sólidos en los rellenos sanitarios es: la generación, tratamiento y disposición final de los subproductos tales como el biogás y los lixiviados que se producen durante la estabilización de los residuos.

Los lixiviados son aguas residuales complejas que presentan un alto contenido de contaminantes: materiales orgánicos e inorgánicos disueltos o en suspensión producto de la solubilización y del fenómeno de lixiviación que ocurre durante la infiltración de agua sobre los residuos confinados. Para el tratamiento de dichas corrientes contaminantes, destaca el uso de las tecnologías convencionales utilizadas en aguas residuales: los procesos biológicos (aerobios y anaerobios), los métodos de tratamiento físicos y químicos. El desarrollo y el estudio de tecnologías avanzadas como la oxidación química avanzada, la ósmosis inversa y nanofiltración, no han sido la excepción en el caso específico de los lixiviados.

La oxidación química es uno de los métodos más completos, toda vez que elimina una gran cantidad de contaminantes cuando es usada adecuadamente. Implica el uso de agentes oxidantes como el cloro, el permanganato de potasio, oxígeno, peróxido de hidrógeno y ozono entre otros.

El ozono tiene la ventaja sobre otros métodos de oxidación porque no agrega sustancias extrañas al agua y no genera residuos tóxicos como el cloro. Los subproductos de su reacción son compuestos susceptibles a ser removidos mediante un proceso secundario de

biodegradación y finalmente ser transformados a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Nelson, 1995). Otra ventaja de esta tecnología es que se dispone de generadores para producir el ozono *in situ* sin necesidad de almacenamiento.

En el tratamiento de aguas residuales existen numerosos estudios donde ha sido aplicada con la finalidad de incrementar la biodegradabilidad de compuestos recalcitrantes. Actualmente la oxidación química con ozono se maneja como la alternativa más apropiada para la remoción de compuestos orgánicos recalcitrantes y polímeros de alto peso molecular no biodegradables, característicos en lixiviados de rellenos sanitarios estabilizados ( $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  es  $< 0.1$ ). Muchos de estos compuestos pueden ser oxidados hasta  $\text{CO}_2$  o bien a productos secundarios susceptibles a una degradación biológica (Loizidou et al., 1993).

En este trabajo se hace un breve resumen de los principales tratamientos (primarios, secundarios y terciarios) incluyendo la ozonación, que se aplican en el tratamiento de aguas residuales. Respecto a nuestro tema de estudio, se proporciona un análisis actualizado de los estudios publicados a la fecha de las aplicaciones del ozono en el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios.

El objetivo central del presente estudio fue evaluar la oxidación con ozono ( $\text{O}_3$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para llevar a cabo la eliminación del color presente en lixiviados estabilizados de rellenos sanitarios tratados por coagulación - floculación, esto como una etapa de pulimento.

Como parte medular del trabajo se presentan los resultados más importantes obtenidos en el laboratorio respecto a las condiciones de reacción (pH, dosis de agente oxidante, y tiempos de reacción) a las cuales es factible eliminar el color; así como analizar también los cambios que sufren otros parámetros como la turbiedad y la materia orgánica (medida como DQO) durante el proceso de oxidación. Adicionalmente, se realiza un análisis preliminar del comportamiento cinético en la eliminación del color durante la oxidación con ozono.

Los resultados obtenidos en este estudio son parte fundamental y la base para el diseño de un sistema de oxidación con ozono (reactor ó sistema de contacto) para el tratamiento de lixiviados estabilizados de rellenos sanitarios.

## CAPITULO I

## 1 ANTECEDENTES

## 1.1 Lixiviados de rellenos sanitarios.

Los rellenos sanitarios son obras de ingeniería diseñadas para la disposición final y segura de los residuos sólidos municipales (NOM-083-ECOL-1996). En estos sitios los residuos se esparcen en capas uniformes, se compactan y finalmente al término de cada día de operación se cubren con una capa de tierra. En la figura 1 se muestran los componentes básicos de un relleno sanitario.

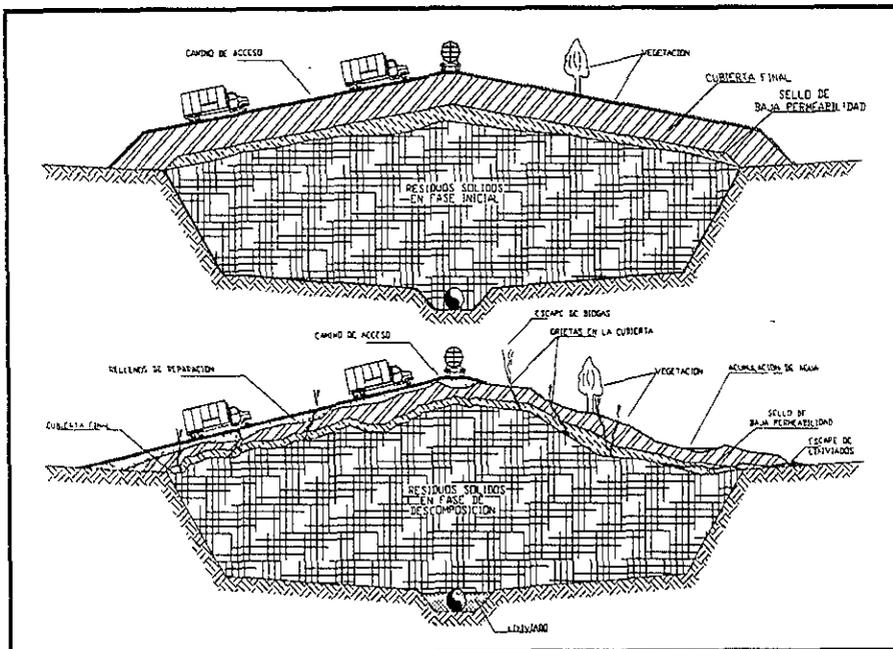


Figura 1. Componentes básicos de un relleno sanitario.

### **1.1.1 Generación.**

En los rellenos sanitarios, los lixiviados se forman principalmente debido a la infiltración de agua pluvial sobre las capas de residuos sólidos confinados, creando así una corriente líquida altamente compleja producto de la solubilización de materiales orgánicos e inorgánicos. Se caracterizan por tener un alto contenido de materia orgánica, presencia de metales, altos niveles de color y alcalinidad así como de sólidos disueltos. También es posible encontrar compuestos recalcitrantes como los plaguicidas y los hidrocarburos clorados (Monje, 1999).

### **1.1.2 Composición química.**

Los factores que influyen en la composición de los lixiviados son las características de la basura (tipo y composición de los residuos sólidos), hidrogeología, edad del relleno y condiciones climáticas que prevalecen en los alrededores del relleno sanitario (Boyle y Ham, 1974).

Las características de los lixiviados cambian todo el tiempo y están sujetas a los fenómenos fisicoquímicos y biológicos que se dan durante las dos etapas principales de estabilización de los residuos sólidos: 1) una etapa aerobia de corta duración y, 2) una etapa anaerobia de mayor duración del orden de años que se caracteriza por la formación de ácidos orgánicos y metano (Diamadopoulos, 1994).

En la primera etapa la mayor parte de la materia orgánica (más del 90%) está compuesta de ácidos grasos volátiles (AGV) con peso molecular <120 daltons (D), éstos provocan una disminución del pH alrededor de 4.0. Además en esta etapa se registra un incremento en la concentración de iones metálicos por el proceso de lixiviación a que está sujeta la basura; la relación entre Demanda bioquímica de oxígeno y Demanda química de oxígeno (DBO/DQO) oscila entre 0.4 a 0.5. En la segunda etapa las bacterias metanogénicas degradan a los materiales orgánicos de bajo peso molecular (AGV) lo que provoca una disminución de su concentración en el lixiviado y un incremento en el pH (alrededor de 7.0); las relaciones DBO/DQO en este periodo tienden a disminuir entre 0.1 a 0.3 ó menos con la edad del lixiviado.

Entre los mismos lixiviados se dan un sinnúmero de combinaciones, por lo que el resultado es un líquido altamente contaminante dada la concentración de materiales absorbidos, tales como; metales pesados, ortofosfatos, nitratos, sulfatos, fósforo, nitrógeno amoniacal (Cruz, 1999), en la tabla 1 se muestran algunos parámetros fisicoquímicos de lixiviados estabilizados.

**Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos de lixiviado estabilizado.**

Parámetro	Valor mínimo	Valor máximo	Valor promedio
pH	8.1	8.4	8.2
Color	5800	8800	7100
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> )	650	1150	920
Demanda química de oxígeno (DQO)	5500	8800	6765
Sólidos totales (ST)	12600	19600	16600
Sólidos disueltos (SD)	12475	19250	16335
Sólidos suspendidos (SS)	97	460	265
Sólidos suspendidos volátiles (SSV)	45	192	110
Sulfatos (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	120	350	235
Fosfatos (PO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>	7.50	14.25	10.95
Amoniaco (NH <sub>3</sub> )	2950	3850	3300
Cloruros (Cl) <sup>-</sup>	760	1060	925
Níquel (Ni) <sup>3+</sup>	0.670	1.150	0.785
Cobre (Cu) <sup>2+</sup>	0.090	1.130	0.316
Cromo (Cr) <sup>6+</sup>	0.74	1.91	1.46
Hierro total (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> )	6.50	1.31	10.85
Magnesio (Mg) <sup>2+</sup>	17.6	140	103

Anagnostou *et al.*, 1993. Todos los valores en mg/L, excepto pH y color (U Pt-Co)

Con base en el contenido de materia orgánica (medida como DBO y DQO) y la edad del relleno sanitario se pueden encontrar tres tipos de lixiviados, estos se describen en la tabla 2 junto con los procesos más adecuados para su tratamiento.

Tabla 2. Principales tipos de lixiviados. \*AGV: ácidos grasos volátiles.

Edad del relleno	<5 (joven)	5 – 10 (medio)	>10 (viejo)
Tipo de lixiviado	I (biodegradable)	II (intermedio)	III (estabilizado)
<b>Parámetros</b>			
pH	<6.5	6.5 – 7.5	>7.5
DQO (g/L)	>10	<10	<5
DQO/COT	<2.7	2.0 – 2.7	>2
DBO <sub>5</sub> /DQO	<0.5	0.1 – 0.5	<0.1
AGV* (% COT)	>70	5 – 30	<5
<b>Procesos</b>			
	<b>Eficiencia del tratamiento</b>		
Tratamiento biológico	Eficiente	Regular	Deficiente
Oxidación química	Regular – deficiente	Regular	Regular
Precipitación química	Regular – deficiente	Regular	Eficiente
Carbón activado	Regular – deficiente	Eficiente – regular	Eficiente
Coagulación – floculación	Regular – deficiente	Eficiente – regular	Eficiente
Osmosis inversa	Deficiente	Eficiente	Eficiente

Amokrane *et al.*, 1997. COT = carbón orgánico total

### 1.1.3 Tratamiento fisicoquímico.

Chian y DeWalle, (1976) en su revisión de tecnologías aplicables al tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios municipales, concluyen que los procesos fisicoquímicos tales como adsorción sobre carbón activado, precipitación química (NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, etc.) y oxidación química, son recomendados para tratar lixiviados estabilizados; en cambio los procesos biológicos son recomendados para tratar lixiviados jóvenes con alto contenido de materia biodegradable.

A continuación se da una descripción general de algunos *procesos fisicoquímicos* aplicados en el tratamiento de lixiviados.

### 1.1.3.1 Precipitación química.

La precipitación química es la formación de compuestos insolubles de los elementos no deseados contenidos en un agua por la acción de los reactivos apropiados, aplicando las leyes de oxidación – reducción. El hidróxido de calcio es el reactivo más usado en la precipitación química, (Thornton y Blanc, 1973; Ho *et al.*, 1974; Keenan *et al.*, 1983; Millot, 1986). Para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios se requieren de 1 a 15 g/L de este reactivo, los efectos que se obtienen de este tratamiento son un incremento en el pH, un bajo porcentaje de reducción de DQO (20 – 40%), excelente eliminación de metales pesados (90%) y de 70 a 90% de eliminación del color, turbiedad, materia suspendida y aceites dispersos.

### 1.1.3.2 Coagulación – Floculación.

La coagulación es la desestabilización de partículas en suspensión y materiales coloidales, por la adición de un agente químico (coagulante) que puede ser sales de aluminio como sulfato de aluminio ó polímeros de aluminio (policloruros de aluminio); sales de hierro como cloruro férrico, sulfato férrico y sulfato ferroso. Estas últimas son más eficientes que las primeras. La floculación es la aglomeración de partículas desestabilizadas en microfloculos, por la adición de floculantes inorgánicos como silica activada, aluminosilicato; floculantes orgánicos como polímeros naturales y de origen sintético.

Los coagulantes se emplean en el tratamiento de aguas con características químicas y físicas muy variables. Cuando se trata de aguas superficiales que no han sido ablandadas, en las cuales la eliminación de la turbiedad, del color debido a la materia orgánica y de las bacterias son el objeto primordial del tratamiento, la coagulación es de suma importancia (Verrey, 1968). El porcentaje de eliminación de DQO y carbón orgánico total (COT) que se obtiene al tratar lixiviados jóvenes por coagulación–floculación está alrededor del 10 al 25%, pero en lixiviados estabilizados o pretratados por procesos biológicos este porcentaje aumenta hasta 65% (Amokrane *et al.*, 1997).

### 1.1.3.3 Adsorción.

La adsorción es un proceso de separación en el cual ciertos componentes de una fase gaseosa o líquida son transferidos selectivamente a la superficie de un adsorbente sólido (Knaebel,

1995). El proceso de adsorción consiste, en términos generales, en la separación de sustancias solubles presentes en la interfase de una solución. Esta interfase puede hallarse entre un líquido y un gas, un líquido y un sólido o entre dos líquidos diferentes (Metcalf y Eddy, 1995).

El carbón activado en polvo o granular es el adsorbente más usado (Imai *et al.*, 1983; Suidan *et al.*, 1993). La adsorción sobre carbón elimina materia orgánica medida como DQO y nitrógeno amoniacal en un 50 a 70%. Otros materiales tales como la zeolita, la vermiculita, la illita, la alúmina activada, también son usados como materiales adsorbentes.

#### 1.1.3.4 Oxidación química.

La oxidación química se usa principalmente para eliminar olores y además para oxidar contaminantes a productos terminales o productos intermediarios que son más fáciles de biodegradar o más fáciles de eliminar por algún otro proceso de adsorción (Orta *et al.*, 1996). Los oxidantes más comúnmente usados son el cloro, el ozono, el peróxido de hidrógeno, el permanganato de potasio y el hipoclorito de calcio (Ho *et al.*, 1974; Chian y Dewalle, 1976; Fraser y Tytler, 1983; Fraser y Sims, 1984). En este caso los porcentajes de eliminación de DQO son del 20 al 50%

#### 1.1.3.5 Procesos de membrana.

La micro-filtración, la ultra-filtración y la ósmosis inversa son procesos de membrana que también se aplican en el tratamiento de lixiviados (Chian y Dewalle, 1976; Amokrane, 1994). Los procesos de separación de materia disuelta por medio de membranas, bajo el efecto de una presión se conocen desde hace unos cien años. Estos procesos en los que se utilizan las propiedades de semi-permeabilidad de ciertas membranas (permeables al agua y a ciertos solutos, pero impermeables a otros, así como a toda partícula) constituyen la continuación de los procesos clásicos de filtración, yendo hacia separaciones cada vez más afinadas:

1. La micro-filtración que retiene partículas de diámetro superior a varias micras (filtración sobre membranas de tipo Millipore)
2. La ultra-filtración que retiene moléculas cuya masa molar es superior a 10 000–100 000 g/mol, según las membranas.

3. La ósmosis inversa, también denominada hiperfiltración que permite la retención de iones y moléculas de masa molar superior a algunas decenas de gramos por mol (Degrémont, 1979).

Con la ósmosis inversa se logra hasta un 95% de eliminación en DQO y SDT, no hay que olvidar que estos procesos son de los más costosos por el hecho de que las membranas se saturan rápidamente y generan lodos difíciles de disponer porque concentran contaminantes.

## 1.2 Color: orígenes y problemas en el tratamiento de aguas.

El agua presenta color cuando la materia disuelta absorbe luz visible o cuando las partículas suspendidas dispersan la luz (dispersión Rayleigh). Estas dos fuentes de color son las bases para distinguir entre color aparente y color real. El color aparente se debe a la absorción y dispersión de la luz, en cambio el color real depende exclusivamente de las especies disueltas en el agua.

El color real se debe a la presencia de compuestos que absorben luz a una longitud de onda entre 400 y 800 nm o posiblemente a aquellos que fluorescen en el intervalo de 200 – 400 nm como son compuestos con una estructura poliaromática, aromática sustituida (azoicos, urenos, etc.), polienos, moléculas heterocíclicas condensadas, o iones complejos (por ejemplo; carotenoides, ácidos húmicos, permanganato, manganeso (II, IV, VII), hierro (II), humates, o colorantes azo) (Langlais *et al.*, 1991).

Otras moléculas responsables del color en el agua contienen uno o varios anillos aromáticos y absorben luz a una longitud de onda de 250 nm. Sin embargo no todos los compuestos con anillos aromáticos producen color, existe una correlación entre color y aromaticidad donde el color es mayormente atribuido a compuestos de tipo húmico.

Es importante recordar que los ácidos fúlvicos, los cuales son más solubles en agua que los ácidos húmicos, juegan un papel principal en el origen del color en el agua, particularmente de pantanos y fangos (Langlais *et al.*, 1991).

En aguas de abastecimiento y aguas residuales, el término genérico “ácidos húmicos y fúlvicos” engloba las sustancias que representan del 60 al 80% del (COT) del agua. Las principales propiedades de dichos ácidos son las siguientes: presentan fuerte reactividad con los halógenos (cloro), son precursores de haloformos y de compuestos con actividad mutágena, son productos que se adsorben en carbón activado, en los coloides y en sulfato de calcio, por lo que pueden modificar el funcionamiento en la etapa de floculación. Presentan la posibilidad de acomplejar los metales, lo que los hace más solubles y por lo tanto más difícilmente eliminables. Presentan la posibilidad de combinarse con otros compuestos orgánicos, por ejemplo con los pesticidas, y esto hace que se protejan de diferentes tratamientos. Esto implica por lo tanto que este tipo de material sea necesario eliminarlo. La oxidación química con ozono es una alternativa.

Los efectos que tiene el ozono sobre estas sustancias son: la reducción muy importante de la densidad óptica medida a 254 o 270 nm, ligero abatimiento del carbón orgánico total, aumento de las funciones carboxílicas y la disminución de pesos moleculares. Los subproductos resultantes de la oxidación con ozono pueden ser identificados mediante cromatografía gaseosa y espectrometría de masas, estos productos son principalmente ácidos, compuestos aromáticos simples, cetonas y aldehídos, éstos últimos son los más abundantes en aguas ozonadas que se utilizan para abastecimiento de agua potable (Orta *et al.*, 1996).

Bajo ciertas condiciones, el color del agua se debe a otros compuestos y no a las sustancias húmicas. En agua con cierto grado de eutroficación el color es intenso por la presencia de clorofila y materia xántica. En aguas que contienen gran cantidad de compuestos de azufre, los colores rojo o verde son característicos dependiendo de la estación del año.

Otro grupo de compuestos que imparten color al agua son de origen sintético y son generados por industrias como la textil o la de pinturas entre otras. Algunos compuestos metálicos, o

pigmentos naturales que no son completamente eliminados en plantas de tratamiento de aguas residuales, son encontrados en algunas ocasiones en fuentes de agua superficial. (Langlais *et al.*, 1991).

En la tabla 3 se presentan algunos subproductos formados por la ozonación de compuestos orgánicos, así como de algunos colorantes comerciales que son muy utilizados en la industria textil.

Tabla 3. Estructuras químicas de compuestos orgánicos y colorantes sintéticos.

Sustancia	Estructura	Productos de la ozonación
Histidina	$R = -CH_2-\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array}$	Amonio
Fenilalanina	$R = -CH_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Fenilacetaldehído Ácido fenilacético Productos de condensación
Glicina	$R = -H-$	Ácido fórmico
Colorante	Estructura	Clase de estructura
Anaranjado 3		Azo
Rojo 13		Azo

Adaptada de Langlais *et al.*, 1991, Orta *et al.*, 1997.

### 1.3 Métodos de tratamiento para la eliminación de color en agua.

Los tratamientos de agua en general tienen el propósito de contribuir a la conservación de este líquido y de eliminar aquellas sustancias que son indeseables dependiendo de su uso. Las partículas deben eliminarse por varias razones (Tobiason, 1994):

- *Estética.*- las arcillas y las sustancias húmicas son responsables de la turbidez y el color en el agua. En virtud de que además reaccionan con la mayoría de los coagulantes; la turbidez y el color son eliminados de manera habitual con sales de aluminio (III) y hierro (III).
- *Salud.*- muchos contaminantes de riesgo a la salud humana son partículas por sí mismos o están asociados con partículas sólidas; por ejemplo, fibras de asbesto, ciertos metales tóxicos adsorbidos o acomplejados, u organismos patógenos (virus y bacterias). Así, la agregación de partículas en conglomerados mediante coagulación constituye un componente importante en la eliminación de contaminantes relacionados con la salud.
- *Eliminación de especies disueltas.*- la eliminación de constituyentes variados implica la precipitación de la especie o la adsorción sobre, una fase sólida. Por ejemplo: La precipitación de especies oxidadas de Fe, Mn, Ca, Mg y adsorción de compuestos orgánicos naturales.
- *Aspectos ingenieriles.*- las partículas finas (materiales coloidales), además de ejercer una demanda de oxígeno, pueden perjudicar severamente la eficiencia de los procesos utilizados para eliminar materiales solubles como son el intercambio iónico, adsorción en carbón activado granular y procesos de membrana. Además interfieren en la filtración y la desinfección.

Los tratamientos se pueden clasificar en función de los mecanismos involucrados en la separación de contaminantes. El tipo de acción ejercida puede ser de naturaleza física, química o biológica.

Las operaciones y procesos unitarios empleados en un sistema de tratamiento de agua pueden ser agrupados como sigue:

- Tratamientos primarios
- Tratamientos secundarios
- Tratamientos terciarios.

Los primarios cubren una amplia gama de aplicaciones en el manejo principalmente de aguas naturales y aguas residuales. Dentro de esta variedad se encuentran la separación con mallas, el mezclado, la flotación, la eliminación de arenas o desarenación, la sedimentación primaria, la neutralización, la filtración primaria, entre otras.

En los tratamientos secundarios se combinan procesos químicos y biológicos; se emplean frecuentemente para quitar materiales suspendidos y coloidales, sustancias orgánicas, bacterias y otros materiales. Algunos sistemas considerados dentro de éstos son: los filtros percoladores, la coagulación y la floculación, los sistemas aerobios (aeración, lodos activados, digestión aerobia, biodiscos), los sistemas anaerobios (lagunas de estabilización, etc.)

Los tratamientos terciarios están orientados a eliminar aquellas sustancias que son poco o nada afectadas por los métodos anteriores. Estas sustancias pueden ser compuestos solubles orgánicos e inorgánicos, materiales sólidos particulados, organismos patógenos o bien compuestos que imparten color. Como ejemplo se pueden citar la oxidación química, la osmosis inversa, la adsorción sobre carbón activado, etc. (Vázquez, 1996).

Si lo que se quiere eliminar del agua es el color, setenta por ciento o más de color real puede ser eliminado a través de una filtración directa o por un tratamiento convencional (coagulación con sales metálicas por ejemplo, aluminio y hierro, seguido de floculación, filtración o sedimentación).

Es posible eliminar grandes niveles de sustancias húmicas y color por adsorción con carbón activado (Lemarchand *et al.*, 1981). Sin embargo, el carbón activado puede tener una vida

muy corta, dependiendo del color inicial y de la naturaleza de los compuestos orgánicos en el agua.

Otros tratamientos como la osmosis inversa o la micro-filtración también son efectivos (Odegaard *et al.*, 1986). La oxidación con cloro y dióxido de cloro abaten el color satisfactoriamente, pero el ozono sigue siendo el oxidante más eficiente y el que con mayor frecuencia se menciona en la literatura.

Para aguas altamente coloridas, la eliminación de color se lleva a cabo usualmente combinando varios tipos de tratamiento (Meijers, 1977; Constantine, 1982). Debe recordarse que cuando no se tiene un control adecuado en el tratamiento de oxidación, éste puede ser la causa de la presencia de color. Por ejemplo, en la eliminación de manganeso e iones de manganeso la oxidación los lleva hacia formas de permanganato, causando que el agua se torne a color rosa.

En la tabla 4 se muestran valores permitidos del parámetro color de normas de calidad de agua potable en varios países.

Tabla 4. Color en agua potable

Parámetro	EE. UU.	Canadá	Suiza	España	Suecia	México
Referencias	Manual de regulación ambiental, 1976	Normas y objetivos del agua potable en Canadá, 1969	Manual Suizo de productos alimentarios RS 817-02	Código alimentario español B.O del estado	Recomendaciones sanitarias	NOM-127-SSA1-1994
<b>Concentraciones máximas o mínimas-máximas</b>						
Color (Pt-Co) mg/L	3-15	15	*	5-15	20-40	20

Adaptada de Degrémont, 1979.

#### 1.4 Compuestos asociados a la presencia de color en lixiviados de rellenos sanitarios.

Los compuestos orgánicos de alto peso molecular (>30,000 D) son los responsables del 42% del color del lixiviado (Huang *et al.*, 1993). Park *et al.*, (1999) encontraron resultados

similares y le atribuyen a éstos el 58% del color, el resto se debe a compuestos de peso molecular < 500 D.

Otros elementos que imparten color al lixiviado son los iones metálicos, principalmente hierro, ya que la mayor parte de este elemento se encuentra en la forma de hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) debido a la naturaleza de las condiciones reductoras del lixiviado.

De acuerdo a un estudio realizado por **Park *et al.*, (1999)** alrededor del 13% del hierro se encuentra asociado a coloides de tamaño entre 0.1 – 0.45  $\mu\text{m}$  y el 7% en compuestos con peso molecular menor a 500 D. El 80% restante se encuentra asociado a compuestos en el intervalo de peso molecular de 500 a 3000D.

En la tabla 5 se muestra la distribución de los porcentajes del fraccionamiento de los cationes asociados a coloides en un lixiviado de rellenos sanitarios

**Tabla 5. Fraccionamiento de los principales cationes asociados a coloides.**

Tamaño de coloide	( $\%$ )				
	Na	K	Ca	Mg	Fe
0.1 – 0.45 $\mu\text{m}$	0	0	0	0	13
15 – 100 nm	0	0	0	5	0
1.2 – 15 nm	0	0	0	0	0
1000 < PM < 3000	0	0	0	0	35
500 < PM < 1000	0	0	0	0	45
PM < 500	100	100	100	95	7

**Park *et al.*, 1999. PM = Peso molecular.**

Para disminuir el color del lixiviado se puede usar un tratamiento fisicoquímico como la coagulación que logra la eliminación de compuestos de alto peso molecular, quedando en el lixiviado compuestos más sencillos que pueden ser tratados con un tratamiento terciario o avanzado como la oxidación química.

## 1.5 Oxidación química aplicada al tratamiento de aguas.

Por definición, la oxidación química es un proceso en el cual se aumenta el estado de oxidación de una sustancia; por el contrario, la reducción química es un proceso en el cual se disminuye el estado de oxidación.

El objetivo de la oxidación química en el tratamiento de agua naturales (subterránea o superficial) y aguas residuales es convertir ciertas sustancias químicas nocivas en sustancias que no sean peligrosas. Debe tenerse en cuenta que los tiempos de reacción para lograr una oxidación completa, son a menudo tan largos, que el equipo requerido no es práctico. Por esta razón, se define a la oxidación química en el tratamiento de agua y aguas residuales, como un método que modifica de una forma selectiva las sustancias tóxicas (Weber, 1979).

Estas sustancias incluyen:

- Sustancias inorgánicas (por ejemplo:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $CN^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ).
- Sustancias orgánicas (por ejemplo: fenoles, aminas, ácidos húmicos, compuestos que dan sabor, color, olor, otros compuestos tóxicos, bacterias y algas).

Weber,(1979) recopiló datos interesantes del uso de la oxidación química en el tratamiento de aguas desde el siglo XVIII, donde sólo se usaba una simple aeración en suministros de aguas públicas, hasta el cambio de aplicar oxidantes más fuertes como el ozono, el permanganato de potasio, el dióxido de cloro y cloro, además de revisar otras oxidaciones de tipo indirecto tales como la oxidación anódica

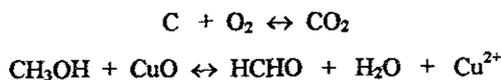
La oxidación química puede ser aplicada para el abatimiento de productos químicos en aguas subterráneas, en el pretratamiento de aguas residuales y en algunos casos para la destoxificación en un postratamiento.

El reciclado del agua tratada impone ciertas restricciones al tipo de oxidante que deba usarse con respecto a los subproductos de reacción y otros efectos perjudiciales. Los aspectos que deben considerarse son. la eficacia del tratamiento, los costos, la facilidad de manejo, la compatibilidad con etapas de tratamiento anterior o posterior y la naturaleza de la operación de

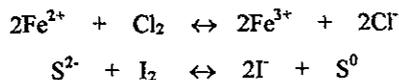
oxidación. El oxígeno o aire, el ozono, el agua oxigenada, el permanganato de potasio, el cloro e hipocloritos y el dióxido de cloro son solamente unos cuantos agentes oxidantes que cumplen con estos requisitos.

### 1.5.1 Principio y teoría de la oxidación química

En el transcurso de los años han aparecido varias definiciones conceptuales y explicaciones de las reacciones de oxidación. Históricamente la primera definición estuvo basada en la simple adición de oxígeno o alternativamente, la pérdida de hidrógeno.



Muy pronto se puso en evidencia la interpretación anterior, ya que no tomaba en cuenta las reacciones de oxidación en las que no son intercambiados ni oxígeno ni hidrógeno, por ejemplo:



Así se introdujo la teoría de intercambio electrónico. Según esta teoría, cualquier sustancia que actúa como un aceptor de electrones es un agente oxidante y cualquier sustancia que actúa como un dador de electrones es un agente reductor. De acuerdo a este razonamiento, un elemento puede comportarse como agente oxidante o reductor según su estado de oxidación y a las condiciones de la reacción.

Toda reacción de oxidación lleva implícita una reacción de reducción y viceversa; por lo tanto, el proceso total se llama reacción de oxidación – reducción (redox).

Los estudios recientes de los mecanismos y cinética de las reacciones de oxidación han contribuido muchísimo a la comprensión de los mecanismos de transferencia actuales y los tipos de compuestos intermedios que se producen en los procesos de oxidación orgánicos. Así

se define mejor la oxidación como un proceso en el que tiene lugar una transferencia de especies químicas distintas de las formas iónicas “normales” de los átomos o radicales. Esto incluye transferencia de un electrón  $e^-$ , un átomo de hidrógeno  $H^\bullet$ , un átomo de oxígeno  $O^\bullet$ , un radical hidroxilo  $OH^\bullet$ , un átomo de cloro  $Cl^\bullet$ , un ion  $Cl^+$  y especies similares (Weber, 1979).

En la tabla 6 se indican ejemplos típicos de especies intermedias implicadas en los mecanismos de oxidación / reducción.

Tabla 6. Especies típicas involucradas en reacciones Redox.

	Especies*			Efecto Redox
-	$H^+$	$OH^-$	$Cl^-$	Equivalente-cero (No oxidante)
$e^- \rightarrow$	$H^\bullet \rightarrow$	$OH^\bullet \leftarrow$	$Cl^\bullet \leftarrow$	Equivalente 1
$2e^- \rightarrow$	$H^+ \rightarrow$	$O^+ \leftarrow$	$Cl^+ \leftarrow$	Equivalente 2

Weber, 1979. Reductor indicado por  $\rightarrow$ ; Oxidante indicado por  $\leftarrow$

Para formular las ecuaciones de oxidación – reducción es imprescindible conocer la naturaleza de los reactivos, productos y condiciones. Aunque se pueden predecir los productos de la reacción según las propiedades termodinámicas, esta predicción resulta muchas veces ambigua al variar las energías de activación de los caminos de reacción alternativos y las condiciones de la reacción. Por lo tanto, es necesario determinar experimentalmente el curso de la reacción y la naturaleza de los productos intermedios y finales.

### 1.5.2 Oxidación química con ozono.

El ozono –proveniente de la palabra griega ozein, oler– cuya fórmula molecular es  $O_3$ , es un gas inestable, de color azul, con olor característico picante, es un poderoso agente oxidante, únicamente superado por el fluoruro que tiene un potencial de oxidación mayor. El ozono es extremadamente corrosivo, y los materiales que se encuentran en contacto con él deben ser cuidadosamente seleccionados. Dependiendo de su concentración es considerado como un

contaminante peligroso, los efectos toxicológicos se deben a su gran reactividad y a su alto potencial redox (2.07), lo que lo hace capaz de oxidar una enorme cantidad de compuestos.

En la tabla 7 se muestra como a medida que aumenta la concentración de ozono en el ambiente, éste se puede volver nocivo e incluso mortal, de aquí la importancia de tener un buen sistema de eliminación o destrucción de la fracción remanente.

Tabla 7. Toxicidad del ozono.

Nivel	Concentración (mg/L)	Tiempo de exposición	Efecto
Aceptable	0.01- 0.4	Varias horas	Olor
	0.1	8 horas	Irritación en ojos, nariz y garganta
	>0.1	Pocos minutos	Dolor de estómago,
	0.250 - 0.5	2- 5 horas	respiración disminuida,
	0.3	Máximo 15 minutos	función pulmonar reducida.
Peligroso	0.4	2 horas	Disminuye la función de los pulmones.
	>0.6	2 horas	Tos y dolor de pecho.
	1	1 - 2 horas	Irritación de los pulmones, fatiga.
	>1.5	2 horas	Habilidad reducida para pensar claramente y cansancio que podría durar hasta 20 semanas, severa irritación de los pulmones.
	9	Intermitente	Neumonía severa.
Crítico	10	10 horas	Inmediatamente peligroso a la vida humana.
	11	15 horas	Inconciencia rápida.
	50	30 horas	Riesgo fatal.

Polymetrics, 1994.

Los valores de las constantes físicas del ozono son listados en la tabla 8.

**Tabla 8. Constantes físicas del ozono.**

Constante	Valor
Peso molecular	48
Punto de ebullición (760 mm Hg)	-11.9°C
Punto de fusión (760 mm Hg)	-192.7±°C
Temperatura crítica	-12.1°C
Presión crítica	54.6 kgf/cm <sup>2</sup>
Densidad crítica	0.437 g/ml
Volumen crítico	0.147 l/mol
Densidad fase gas (0°C)	2.144 g/l
Densidad fase líquida:	
(-183°C)	1.151 g / ml
(-195.4°C)	1.614 g / ml
Tensión superficial (-183 °C)	48.4 dinas/cm
Capacidad calorífica, Cp:	
(100 °C)	43.4 KJ/mol
(-173 °C)	33.2 KJ/mol
Viscosidad (líquido, -183 °C)	1.55±0.22 cp
Calor de evaporación (-112 °C)	316 KJ/mol
Calor de formación (H, 25 °C)	144 KJ/mol
Calor de solución (H <sub>2</sub> O, 18 °C)	15.3 KJ/mol
Energía libre (F, 25 °C)	135 l KJ/mol
Constantes de Van der Waals	
a	3.545 Kg/cm <sup>2</sup> •l <sup>2</sup> •mol <sup>-2</sup>
b	0.04903 l/mol
Susceptibilidad magnética x10 <sup>6</sup>	
Gas	0.002 unidades cgs
Líquido	0 15 unidades cgs
Coeficiente de expansión térmica:	
(-183 °C) x10 <sup>3</sup>	2 0
(-112.4 °C)	2 5
Entropía	
S <sub>T</sub> + R	234.5 KJ/mol
S <sub>v</sub>	1.59 KJ/mol
Potencial de ionización	12 8 eV/8l
Afinidad electrónica	1.9 - 2.7 eV/9 - 11l

**Razumouskii, 1984.**

En solución acuosa, el ozono actúa como un fuerte oxidante sobre varios compuestos en dos formas:

1. Reacción directa como ozono molecular ( $O_3$ ).
2. Reacción indirecta por medio de radicales formados cuando el ozono se descompone en agua (Langlais *et al.*, 1991).

Estas dos reacciones básicas del ozono en agua se ilustran a continuación:



(M: contaminante, Mox: contaminante oxidado).

#### Acción directa.

La estructura molecular favorece los mecanismos de oxidación directa del ozono. El ozono puede reaccionar como un dipolo, como un agente electrofílico, y como un agente nucleofílico.

Las formas de resonancia de la molécula de ozono se representa como sigue (Langlais *et al.*, 1991):



Estas estructuras moleculares favorecen los mecanismos de oxidación directa en la cual el ozono pierde un átomo de oxígeno.

Estos tres tipos de acción del ozono se describen en la tabla 9.

Tabla 9. Tipos de reacción del ozono molecular.

Mecanismos de oxidación	Compuestos que atacan	Productos obtenidos
Dipolar	Ciclo adición dipolar 1-3 a 1-2 sobre ligaduras insaturadas	Aldehídos y cetonas:  $> C=O$ el carbonilo es el grupo funcional en estos compuestos, la diferencia entre aldehídos y cetonas es que en los primeros hay por lo menos un átomo de hidrógeno enlazado al átomo de carbono del grupo carbonilo, mientras que en las cetonas no.
Electrofilico	Moléculas que poseen grupos donadores de electrones (-OH, -NH <sub>2</sub> , aromáticos (fenol), aminas y mercaptanos.	Acido: $\begin{array}{cc} \text{COOH} & \text{COOH} \\   &   \\ \text{C} & = & \text{C} \\   & &   \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ Otros: Cl, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
Nucleofilico	Dobles ligaduras entre carbono-nitrógeno > C = N - en disolventes inertes.	No hay ejemplos

Langlais *et al.*, 1991.

#### Reacción como dipolo.

La molécula de ozono puede conducir a una ciclo adición 1-3 dipolar sobre enlaces insaturados, con la formación de un ozonido primario que puede descomponerse dentro de un ambiente protónico (por ejemplo un disolvente como el agua) a un compuesto carbonilo (aldehído o cetona).

#### Reacción como agente electrofilico.

Esto concierne al ataque del ozono sobre moléculas que comparten dos sitios de fuertes densidades electrónicas. Las familias más reactivas son las de compuestos aromáticos (incluyendo los fenoles), las aminas y los mercaptanos.

*Reacción como agente nucleofílico.*

En teoría este tipo de reacción es posible, pero en la práctica existen muy pocos ejemplos. Se ha encontrado como ejemplo su acción sobre la ligadura:  $-\text{CH}=\text{N}-\text{R}$  (en disolvente inerte).

**Acción indirecta.**

En medio acuoso, la molécula del ozono no es tan estable y se descompone para generar especies como radicales, principalmente la especie muy reactiva  $\text{OH}\bullet$ . De manera general las condiciones que favorecen la descomposición del ozono son:

- La presencia de iones hidróxidos,  $\text{pH} > 9$  ( $\text{OH}\bullet$ )
- La presencia de iones metálicos que puedan formar una pareja óxido-reductora:  
( $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ )
- La presencia de peróxido de hidrógeno

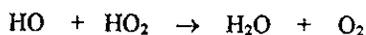
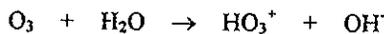
En la tabla 10 se muestran las especies de los mecanismos de reacción y descomposición del ozono.

**Tabla 10. Especies de los mecanismos de reacción y descomposición del ozono.**

Tipo de radical	Símbolo	Reactividad
Radical hidróxido	$\text{OH}\bullet$	Muy reactivo
Ion radical superóxido	$\text{O}_2^{\bullet-}$	Activo
Ion radical ozonido	$\text{O}_3^{\bullet-}$	Poco reactivo
Ion radical óxido	$\text{O}\bullet$	Poco activo
Radical hidroperóxido	$\text{HO}_2\bullet$	Casi inerte

Langlais *et al.*, 1991.

De acuerdo con Miller (1978), la descomposición del ozono es un proceso en cadena según las siguientes reacciones.



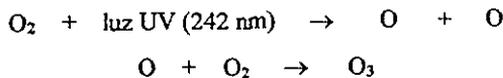
Los radicales libres  $\text{HO}_2$  y  $\text{OH}^\cdot$  reaccionan con una variedad de impurezas tales como sales metálicas, materia orgánica incluyendo microorganismos, iones hidrógeno e hidróxido, etc.

Generalmente el ozono es encontrado en una mezcla diluida con aire u oxígeno y es formado fotoquímicamente en la atmósfera de la tierra, pero en la biosfera se encuentra en muy bajas concentraciones. A pesar de la cantidad relativamente pequeña que existe en la atmósfera, el ozono juega un papel importante en las condiciones meteorológicas y climatológicas de nuestro planeta.

Los orígenes naturales del ozono se pueden dividir en tres:

1. *Acción de los rayos ultravioleta sobre el  $\text{O}_2$ .*

El ozono como constituyente natural de la atmósfera, aparece de la acción de los rayos ultravioleta (UV) sobre el oxígeno a grandes altitudes. La máxima concentración aparece a una altura aproximada de 23 Km. A estas alturas los rayos ultravioleta con longitud de onda menor a 242 nm, lentamente disocian la molécula de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) en oxígeno atómico (O) que rápidamente se combina con  $\text{O}_2$  para formar ozono.



2. *Oxidantes fotoquímicos.*

Es la oxidación inducida por la acción de la luz solar sobre sustancias contaminantes emitidas a la atmósfera durante el día, tales como aldehídos, cetonas y monóxido de carbono, que forman radicales libres de oxígeno atómico que con oxígeno molecular produce ozono.

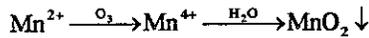
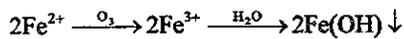
3. *Descargas eléctricas.*

El tercer origen natural del ozono en orden de importancia, es el producido por las descargas eléctricas cuando hay tormentas.

### 1.5.2.1 Aplicaciones.

El ozono es usado en tres formas: como un biocida, como un oxidante clásico y como un pretratamiento para mejorar procesos subsecuentes

- *Desinfección (acción biocida).*- Debido a sus propiedades oxidantes es considerado como uno de los agentes biocidas más rápido y eficaz que se conoce. Su acción posee un amplio espectro que engloba la eliminación de: bacterias, virus, esporas y hongos.
- *Oxidación de contaminantes inorgánicos (Fe, Mn).*- El hierro y manganeso son eliminados del agua por oxidación con el ozono mediante las siguientes reacciones:



De las ecuaciones anteriores se desprende que se requieren 0.43 mg de ozono por cada mg de  $\text{Fe}^{2+}$  y 0.87 mg de  $\text{O}_3$  por mg de  $\text{Mn}^{2+}$ . La rapidez de reacción es superior para el hierro, es el orden de  $10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . El manganeso es más difícil de eliminar que el hierro ya que en presencia de materia orgánica y sustancias húmicas, éstas se oxidan primero. En este caso se considera adicionar un exceso de ozono respecto a la cantidad estequiométrica.

- *Mejora de la coagulación.*- En los años sesenta en Francia, Alemania y Escocia, al emplear el ozono para oxidar al hierro y al manganeso, y ver que este producía una floculación espontánea, condujo al desarrollo del proceso de “miscelación-desmiscelación”, que servía para aumentar la eliminación de partículas en agua de lagos. Las partículas resultantes son fácilmente eliminadas por filtración rápida en arena, con la ayuda de un polímero o un coagulante de aluminio. En los casos en que la turbiedad coloidal no era apreciable, la filtración era omitida y solo se añadía ozono en el proceso conocido como “Microzon”. Además de la “miscelación-desmiscelación”, se han utilizado otros nombres para describir este efecto poco usual del ozono, algunos de ellos son: efecto microfloculante, desestabilización de partículas inducida por el ozono como coagulante o como ayuda de la coagulación.

El ozono es usado en cientos de ciudades europeas para la desinfección y purificación del agua, durante las dos décadas pasadas ha tenido considerable interés en los Estados Unidos, principalmente en el tratamiento de aguas residuales. En México no se ha construido una planta potabilizadora a gran escala basada en ozono.

Los problemas más frecuentes en el tratamiento de agua subterránea o agua de pozo son la presencia de hierro (Fe), manganeso (Mn) y ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), los cuales están contenidos en muchas fuentes de agua subterránea en concentraciones importantes y causan graves problemas de olor y sabor que pueden ser asociados con problemas bacteriológicos. Aunque estos no presentan riesgos a la salud, deterioran las características organolépticas del agua y pueden clasificarla como no aceptable para consumo humano.

La mayoría de las fuentes de agua, sean subterráneas o superficiales, contienen hierro que es un elemento común en la naturaleza; de hecho más del 5% de la corteza terrestre está constituida por este elemento. El hierro natural se presenta como un óxido insoluble, pero en el agua subterránea se presenta en forma soluble (Vázquez, 1996).

En la tabla 11 se enlistan algunas plantas que emplea ozono como parte del tratamiento.

Tabla 11. Plantas que emplean ozono como parte del tren de tratamiento del agua.

Tipo de agua	Ubicación	Tren de tratamiento	Operación
Agua superficial	Canadá.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pre-ozonación: 3g de O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> con 8 minutos de contacto.</li> <li>• Coagulación</li> <li>• Filtración.</li> <li>• Post-ozonación: 8 minutos de contacto.</li> </ul>	Construida en 1970 para una capacidad de 9000 m <sup>3</sup> /h de agua, proveniente del Lago de Saint Jean
Agua subterránea	Du Jonchay	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonación: 0.4 - 0.7 mg de O<sub>3</sub>/L, con 10 minutos de contacto.</li> <li>• Filtración: en arena con diámetro de 0.95 mm y una velocidad de filtración de 5.5 m/h.</li> </ul>	Construida en 1965 para una capacidad de 600 m <sup>3</sup> /h de agua

Tipo de agua	Ubicación	Tren de tratamiento	Operación
Agua subterránea	Chapelle	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pre-ozonación: 0.7 mg de O<sub>3</sub>/L.</li> <li>• Filtración en dos etapas: 1) en arena, con una altura de 1 metro y 2) en carbón activado con una altura de 0.75 cm y una velocidad de filtración de 4.8 m/h.</li> <li>• Post-ozonación: 1.4 g de O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.</li> </ul>	Construida en 1976 para tratar agua con gran cantidad de manganeso y amoníaco.
Agua residual	Denver, Colorado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efluente secundario.</li> <li>• Floculación, sedimentación, filtración, intercambio iónico.</li> <li>• Adsorción sobre carbón activado.</li> <li>• Ozonación.</li> <li>• Adsorción sobre carbón activado.</li> <li>• Osmosis inversa.</li> <li>• Desorción con aire.</li> <li>• Desinfección con dióxido de cloro.</li> <li>• Agua tratada.</li> </ul>	Planta piloto con un caudal de 44L/s, para el tratamiento de efluente secundario por procesos avanzados para producir un efluente con calidad de agua potable desde 1984 y hasta 1990.

Langlais *et al.*, 1991.

### Sistema de ozonación.

Los sistemas de ozonación están generalmente compuestos por cuatro componentes:

#### 1. Preparación del gas de alimentación.

El gas de alimentación (aire u oxígeno) debe estar limpio y seco.

#### 2. Generación del ozono.

Hay cuatro formas comunes de generar ozono:

- Descarga de corona.
- Generación fotoquímica
- Generación electrofílica.
- Generación radioquímica

El primero es el más usado en la industria y laboratorios, y consiste en aplicar una descarga eléctrica de alto voltaje a un gas que contenga oxígeno (Langlais *et al.*, 1991).

En la tabla 12 se presentan las características de los generadores de ozono que existen comercialmente.

Tabla 12. Características de los generadores de ozono

Tipo	Frecuencia (Hz)	Voltaje (KV)	Potencia
Baja frecuencia	60	10 - 20	≥ 0.4
Frecuencia media	700 - 800	8 - 14	≥ 0.8
Alta frecuencia	2000 - 3000	8 - 10	1

Bryant *et al.*, 1992.

### 3. Cámara de contacto.

El contacto entre el ozono y el agua a tratar es una etapa muy importante en el sistema de ozonación, y debe diseñarse de tal manera que se maximice la transferencia del ozono gaseoso a la fase líquida.

El tamaño y la geometría de la unidad de contacto, así como la concentración de ozono requerida determinan el tipo de sistema (Langlais *et al.*, 1991). El diseño está fuertemente influenciado por la baja solubilidad del ozono en el agua a las condiciones de concentración del gas de alimentación (de 1 a 10%), y como consecuencia deben ser configuradas tanto para lograr tiempos de retención apropiados para las reacciones requeridas (desinfección y oxidación) como para obtener una eficiente transferencia de masa.

La selección del tipo de difusor que se instala en una cámara de contacto es función del objetivo de tratamiento como se señala en la tabla 13, sin embargo en las plantas de tratamiento de agua los más frecuentemente instalados son los difusores porosos de burbuja fina

Tabla 13. Tipo de difusor por aplicación.

Aplicación	Tipo de difusor
Desinfección primaria y secundaria	De burbujas finas multietapas, o de turbina estático
Eliminación de hierro y manganeso	Poroso de burbuja fina
Eliminación de color	Tipo Inyector o de burbuja fina
Eliminación de olor y sabor	De burbuja fina multietapas
Eliminación de algas	Tipo Kerag
Remoción de partículas	Cualquiera

Adaptada de: Vázquez, 1996.

### 1.5.2.2 Algunos tipos de cámaras de contacto.

□ *Cámara de contacto en multietapas con difusor poroso de burbujas finas (figura 2).*

Este diseño es el más generalizado en plantas de tratamiento de agua. Las cámaras de contacto son construidas de concreto con cemento resistente a la humedad y corrosión. Se diseñan de 1 a 6 etapas separadas por mamparas internas para obtener un tiempo de retención suficiente y alcanzar la transferencia requerida. El gas se aplica en el fondo de una cámara de contacto profunda por medio de difusores porosos, a contracorriente del flujo, reciclando los gases de salida a la primera etapa. El gas ozonado es normalmente descargado del generador a una presión entre 7024.4 kg/m<sup>2</sup> a 10495.28 kg/m<sup>2</sup>, lo cual es suficiente para vencer tanto la carga hidrostática como la pérdida debida al paso del gas en la tubería y los difusores, por lo que no se requiere energía adicional de entrada para una operación adecuada.

□ *Cámara de contacto tipo Kerag, con mezclador de turbina y presión positiva o negativa (figura 3).*

Utiliza un propulsor giratorio rápido con una base perforada, a través de la cual se introduce el ozono que se mezcla con la disolución en el fondo de la cámara de contacto (Vázquez, 1996). Este sistema ha sido instalado y operado en Massachusetts y Sturgeon Bay, Wisconsin, EUA, es común el uso de estas turbinas en cámaras de contacto múltiples (hasta 4 cámaras) donde los gases de salida de la segunda, tercera y cuarta cámaras son transportados hacia el agua de la primera cámara donde la demanda de ozono es mayor.

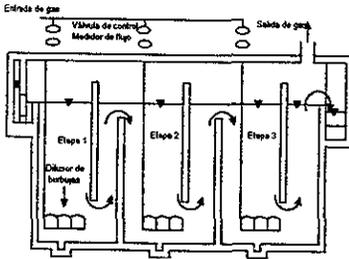


Figura 2. Cámara de contacto en tres etapas con difusor de burbujas

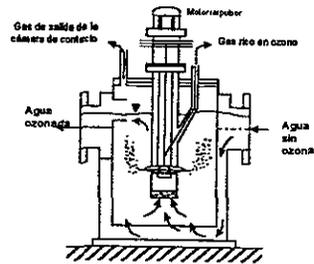


Figura 3. Cámara de contacto tipo Kerag

□ *Cámara de contacto con lecho empacado y sistema de difusión por inyección (figura 4).*

Es un tratamiento a contracorriente de la mezcla ozono-aire u oxígeno con la solución (Vázquez, 1996). Este tipo de cámaras empacadas han sido usadas en pocas aplicaciones en el tratamiento de agua en los Estados Unidos, sin embargo, en Alemania y Suiza se han utilizado para facilitar diferentes tratamientos, como es el caso de la planta de Sipplingen, Alemania, con una capacidad de 8.8 m<sup>3</sup>/s, el ozono es inyectado directamente en la base de la cámara empacada para utilizar a ésta como cámara de reacción.

□ *Sistema de contacto y difusión en tubo profundo en "U" (figura 5).*

Consta de dos tubos concéntricos. El agua fluye por el tubo interno donde es inyectado el ozono a través de un orificio en la parte superior y regresa hacia arriba, por el tubo externo, describiendo una trayectoria en "U".

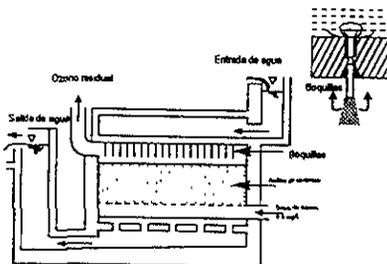


Figura 4. Cámara de contacto con lecho empacado, usada en Sipplingen, Alemania

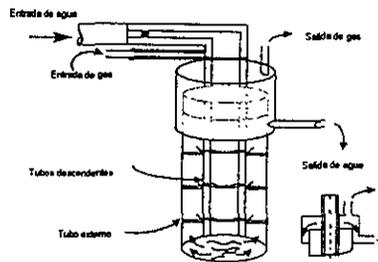


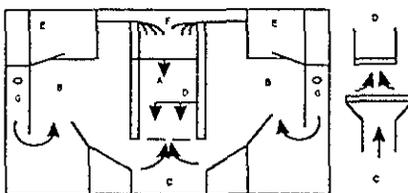
Figura 5. Cámara de contacto y difusión en tubo profundo "U"

□ *Cámara de contacto con difusor de plato poroso (figura 6).*

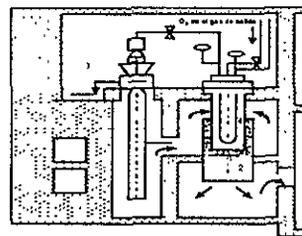
Este sistema combina la ozonación y la flotación en una unidad que fue originalmente desarrollada para facilitar la eliminación de algas previa a la filtración. Consta de un tanque de contacto dividido en dos cámaras, una de ozonación y la otra de flotación. El agua fluye hacia abajo a través del centro de la cámara de ozonación; el ozono se difunde hacia el agua a través del difusor de plato poroso localizado cerca del fondo. Simultáneamente una corriente de agua presurizada fluye hacia abajo sobre los difusores causando el rompimiento de las burbujas.

□ *Cámara de Contacto con Difusor de Turbina Radial Estático Sumergido (figura 7).*

Este sistema presenta las mejores eficiencias de transferencia pero su uso no se ha generalizado por los altos costos. En este sistema, la turbina no cuenta con partes móviles facilitando el tenerlas sumergidas. Una corriente parcial del agua, aproximadamente del 4 % de la corriente de agua suministrada, es presurizada y mezclada con el gas ozonado en un elemento de mezclado estático localizado en la cabeza de la turbina. La mezcla gas /agua es inyectada al difusor a través de orificios que forman pequeñas burbujas debido a la alta presión. Después las burbujas ascienden hacia la superficie del agua. Este tipo de difusores se maneja a contracorriente.



A Cámara descendente de ozonación  
B Cámara de flotación  
C Platos porosos de difusión  
D Conector de bafido (agua inyectada a través de antena)  
E Cámara de rotación de espuma  
F Entrada de agua a tratar  
G Salida de agua tratado



1 Cabeza del difusor  
2 Cámara de difusión  
3 Bomba de corriente parcial  
4 Difusor

Figura 6. Cámara de contacto con difusor de plato poroso

Figura 7. Cámara de contacto con difusor de turbina radial estático sumergido

El sistema por eyectores tipo venturi es muy económico y está actualmente limitado a pequeñas instalaciones, y se está investigando ya que presenta los inconvenientes de corrosión, sobresaturación por oxígeno y nitrógeno y necesidad de desgasificación (Langlais, 1991).

#### 4. Destrucción del ozono que no reaccionó en la cámara de contacto.

Todo el ozono residual gaseoso (el que no logra disolverse en el medio acuoso) debe pasar a través de un proceso de destrucción antes de ser liberado a la atmósfera. Las unidades de destrucción pueden ser catalíticas (dióxido de manganeso o alúmina con una capa de paladio y temperatura de 50° C), térmicas (3000° C y 3 a 5 minutos de retención) y carbón activado (Lin y Yehn, 1993).

### 1.5.3 Oxidación química con peróxido de hidrógeno catalizado con $Fe^{3+}$ .

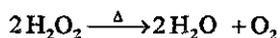
El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) no es solamente un poderoso oxidante, sino también un reductor de fuerza media. Es un líquido incoloro de olor irritante, su peso molecular es 34.016 g/mol, miscible en todas proporciones con el agua, en concentraciones por debajo de 35% es manejable sin peligro, pero por arriba de este porcentaje es necesario tomar ciertas precauciones. Es relativamente estable a pH entre 1 y 3, sin embargo puede ser descompuesto por la acción de la luz, el calor, pH's altos o por la presencia de impurezas como metales. En la tabla 14 se presentan las propiedades físicas de las soluciones comerciales más comunes de peróxido de hidrógeno.

Tabla 14. Constantes físicas de soluciones de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ).

Concentración (% peso)	Densidad 20°C (Kg/m <sup>3</sup> )	Punto de ebullición (°C)	Punto de congelación (°C)	Viscosidad 20°C (cp)
0	1000	100	0	1.002
35	1132	108	-33	1.11
50	1196	114	-52	1.17
70	1288	126	-37	1.24

EKA Chemicals, 1999.

El peróxido de hidrógeno es un oxidante interesante porque no introduce ningún ion en la disolución y además su exceso puede destruirse por ebullición:



Esta reacción es exotérmica, por lo cual se liberan cantidades considerables de calor.

Esta sustancia se vende en el comercio en soluciones bajo el nombre de agua oxigenada de 35 – 70 (% en peso). Se puede obtener en el laboratorio cuando el  $\text{Na}_2\text{O}_2$  o  $\text{BaO}_2$  es tratado con pequeñas porciones de ácido. Una gran desventaja es que no se tiene disponible en el país (Orta *et al.*, 1997).

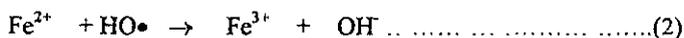
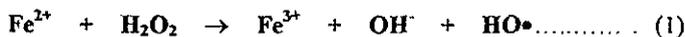
### 1.5.3.1 Aplicaciones.

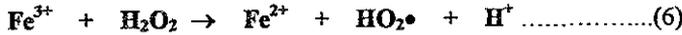
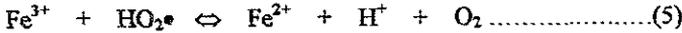
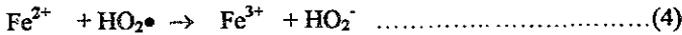
El peróxido de hidrógeno es usado en la industria del papel como un agente blanqueador, en extracciones de pulpa y en la industria textil. En la industria química juega un papel importante en la síntesis de compuestos orgánicos e inorgánicos; un ejemplo es la fabricación de peróxidos, perboratos y percarbonatos.

En 1876, H. G. H. Fenton publicó la primera explicación de la única reacción entre el hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y el peróxido de hidrógeno. Desde esa fecha se siguen publicando documentos acerca de la extraordinaria capacidad de oxidación del radical hidroxilo.

La reacción Fenton es definida como la generación catalítica de radicales hidroxilo que resultan de la reacción en cadena entre el hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y/o hierro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y peróxido de hidrógeno.

A continuación se presenta el mecanismo de la reacción independiente Fenton que ya ha sido probado y aceptado químicamente.

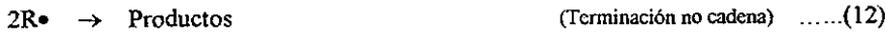
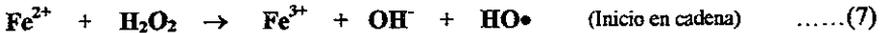




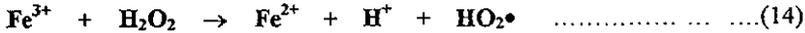
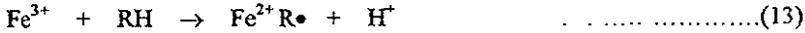
La química clásica de la reacción Fenton se desarrolla en medio ácido con relaciones relativamente altas de  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ .

Mertz y Water (1949) demostraron que la oxidación de compuestos orgánicos mediante la reacción Fenton podía llevarse a cabo por mecanismos en cadena o no.

Estos mecanismos son:



La producción de radicales hidroxilo en la reacción característica (adaptada) Fenton se inicia a través de las siguientes reacciones.



El procedimiento requiere:

- ajustar el pH entre 3 y 5.
- agregar el catalizador de hierro (como solución de  $\text{FeSO}_4$ )
- y agregar lentamente el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Si el pH es alto, el hierro precipita como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y catalíticamente descompone al  $\text{H}_2\text{O}_2$  a oxígeno (esto crea una situación peligrosa)

La reacción Fenton está generalmente limitada por la velocidad de generación de los radicales HO•. Las relaciones típicas de Fe: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empleadas son 1: 5-10 (peso/peso), sin embargo cuando los niveles de hierro son menores de 25-50 mg/L pueden requerirse tiempos excesivos de reacción (10-24 horas).

#### **1.5.4 Procesos avanzados de oxidación química aplicados al tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios.**

Los primeros estudios reportados en la literatura sobre ozonación de lixiviados son los realizados por **HO *et al.*, (1974)** quienes observaron una rápida decoloración durante su oxidación con ozono. En este caso la oxidación fue evaluada como una etapa única de tratamiento, logrando eliminar del 5.6 a 37.4% en DQO con tiempos de contacto de 1 a 4 horas respectivamente y dosis de ozono de 0.766 mg O<sub>3</sub>/mg DQO.

**Huang *et al.*, (1993)** estudiaron la ozonación de lixiviados con un alto contenido de compuestos orgánicos no biodegradables (DBO/DQO < 0.1). Dentro del análisis de este lixiviado se encontró que la mayoría de los compuestos orgánicos está por debajo de los 1000 D, y que los de alto peso molecular >30,000 D son los responsables del 42% del color en el lixiviado. Mediante la oxidación con ozono en un sistema de ozonación de flujo continuo se logró una clara disminución: del color del lixiviado (1500 a 65 U Pt-Co), del COT (557 a 345 mg/L), así como un incremento en la relación DBO/DQO (0.06 a 0.19) con un flujo de 0.04 L/min y 36 mg/L min de ozono transferido durante 60 minutos. Adicionalmente se encontró que la velocidad de eliminación de color y COT siguen una cinética de reacción de pseudo primer orden.

Las publicaciones más recientes enfocan el uso de ozono como un método de pretratamiento y pulimento en combinación con procesos biológicos y fisicoquímicos, donde el objetivo principal de su aplicación es el de mejorar la biodegradabilidad de los lixiviados mediante la transformación de la materia orgánica recalcitrante

De acuerdo con Steensen (1997), en Alemania alrededor de 100 plantas de tratamiento de lixiviados se encontraban en funcionamiento. El principio de operación de estas se basa en la combinación de diferentes procesos (físicoquímicos, biológicos y oxidación química). En 15 de estas plantas la oxidación química es utilizada como etapa final de purificación y emplean ozono como agente oxidante. Los procesos biológicos se utilizan para eliminar la materia orgánica biodegradable así como para la nitrificación completa del lixiviado.

Bigot *et al.*, (1994) estudiaron el tratamiento de lixiviados con ozono acoplado a un proceso biológico. En la tabla 15 se puede apreciar las ventajas que ofrece un proceso de oxidación avanzada ( $H_2O_2/O_3$ ).

Tabla 15. Eliminación de compuestos orgánicos por oxidación avanzada.

Lixiviado	$O_3/DQO$ (g/g)	$H_2O_2/O_3$ (g/g)	DQO (mg/L)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	Abs. a 460 nm	Eliminación DQO (%)	Eliminación DBO <sub>5</sub> (%)	Eliminación Abs. a 460 nm (%)
Crudo	0	0	2000	160	1.062	*	*	*
	1.5	0	220	35	0.210	89	78	80
	1.5	0.3	160	20	0.070	92	88	93
Después de un tratamiento biológico	0	0	1360	<5	0.798	*	*	*
	1.5	0	150	40	0.120	89	*	85
	1.5	0.3	95	30	0.031	93	*	96

Bigot *et al.*, 1994.

Resultados similares fueron obtenidos por Schulte *et al.*, (1995) quienes evaluaron tres procesos de oxidación avanzada;  $H_2O_2/O_3$ ,  $H_2O_2/UV$  y  $H_2O_2/Fe^{2+}$ . Los dos primeros resultaron ser los mejores, logrando una degradación de hasta 97% de la DQO en lixiviados procedentes de tratamiento biológico.

En general los procesos oxidativos que han sido estudiados y propuestos para la depuración de lixiviados incluyen el uso de:  $H_2O_2/UV$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ,  $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$

## 1.6 Situación actual del tratamiento de lixiviados en México

En México la experiencia en la aplicación de las tecnologías de tratamiento enfocadas al problema específico de los lixiviados es incipiente, sin embargo, es un tema que empieza a ser abordado.

Los lixiviados pueden ser dispuestos de dos maneras: 1. Por medio de un tratamiento o disposición *in situ*. 2. Por un tratamiento o disposición fuera del sitio. En el primero se consideran las opciones como: Las plantas de tratamiento de lixiviados, lagunas de evaporación y recirculación de lixiviados en el relleno. Esta última opción aún no se implanta en ningún relleno sanitario de México, aunque tenga la ventaja de acelerar la estabilización del relleno y por lo tanto acortar el tiempo para la clausura ambientalmente segura (Orta *et al.*, 1999).

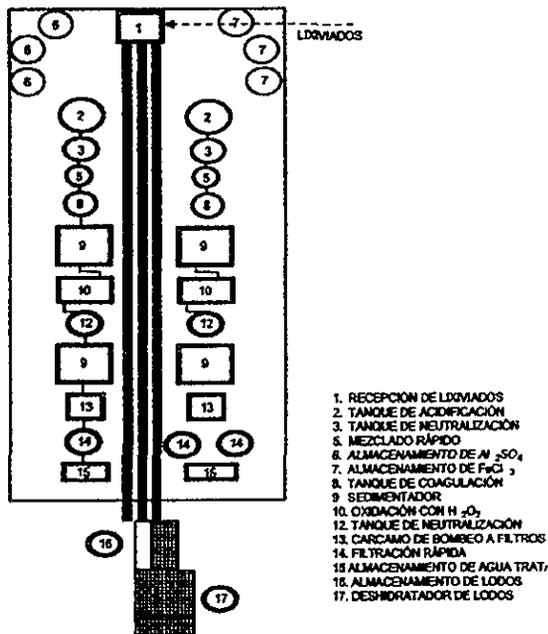


Figura 8. Tren de tratamiento de lixiviados de la planta Bordo Poniente.

Uno de los pocos ejemplos de tratamiento *in situ* que se tienen en el país es el de la planta de lixiviados del relleno sanitario Bordo Poniente (ubicado en la zona federal del ex-lago de Texcoco), donde se emplean exclusivamente métodos fisicoquímicos (Figura 8). Esto último se debe principalmente a las características atípicas que presenta el lixiviado (alto contenido de salinidad), lo que hace poco eficientes a los procesos biológicos.

Por lo que se refiere a las lagunas de evaporación existen en México ejemplos como los que se encuentran en los rellenos sanitarios de Querétaro, Cancún, Tlalnepanitla y Nuevo Laredo.

La segunda opción para el manejo de los lixiviados es el tratamiento o disposición fuera del sitio, tales como la incorporación a una planta de tratamiento de aguas residuales; es factible cuando el relleno se encuentra ubicado cerca de una planta de aguas residuales y los lixiviados pueden combinarse con el agua residual para su tratamiento. En México, recientemente, en la zona especial de desarrollo controlado Santa Fe, la Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DGCOH) diseñó una planta para el tratamiento de aguas residuales municipales a base de lodos activados. Estudios recientes permiten considerar la factibilidad de dar tratamiento a los lixiviados del relleno sanitario Prados de la Montaña en dicha planta (Orta *et al.*, 1999).

El tratamiento fisicoquímico resulta eficiente desde el punto de vista técnico, excepto que los costos son elevados por el alto consumo de reactivos. Un ejemplo de ello es el peróxido de hidrógeno (agente oxidante), además de costoso es difícil de conseguir ya que no se produce en el país. Otra desventaja es el riesgo que representa su manejo y almacenamiento por ser un compuesto altamente explosivo. En este sentido, el Instituto de Ingeniería de la UNAM ha desarrollado estudios de investigación orientados a optimizar el proceso de tratamiento (Orta *et al.*, 1997).

El presente trabajo forma parte de la continuación de dichos estudios y propone evaluar la aplicación de otros agentes oxidantes, tales como el ozono, que de acuerdo con la literatura es una alternativa interesante de estudiar por su alta eficiencia en el tratamiento de corrientes complejas como es el caso de los lixiviados.

## CAPITULO II

### 2 MATERIAL Y MÉTODOS.

Este trabajo se realizó utilizando como modelo de estudio lixiviados del relleno sanitario Bordo Poniente (etapas I y II). El relleno está ubicado dentro de la zona federal del ex-lago de Texcoco al oriente del Aeropuerto Internacional de la ciudad de México. Ocupa una superficie total de aproximadamente 1,999 Ha, mismas que se distribuyen en las cuatro etapas que lo integran de la siguiente manera: 75 Ha de la etapa I, 80 Ha de la etapa II, 104 Ha de la etapa III, 472 Ha de la etapa IV, el resto son áreas de amortiguamiento y equipamiento en las cuales existe una laguna de evaporación.

#### *Historial.*

Actualmente de las cuatro etapas ya mencionadas, las tres primeras han agotado su vida útil y la etapa IV se mantiene en operación desde marzo de 1993. Es importante destacar que entre las etapas I y II se encuentra operando desde finales de 1994 la primera planta de captación y tratamiento de lixiviados de este relleno.

Se trata del principal sitio para la disposición final de los residuos sólidos municipales de la ciudad de México, con una recepción de entre 7,000 y 8,000 toneladas diarias (Orta *et al.*, 1997).

#### 2.1 Metodología experimental

La parte experimental de este trabajo se planeó como sigue:

- 1 Muestreo de lixiviado.
2. Caracterización fisicoquímica del lixiviado.
3. Tratamiento
  - Optimización de la etapa de coagulación – floculación.
  - Oxidación química con  $O_3$  y  $H_2O_2 - Fe^{3+}$ , respectivamente.
- 4 Análisis de resultados.

A continuación se describe en forma detallada cada uno de los puntos mencionados en el punto 2.1.

### **2.1.1 Muestreo y caracterización fisicoquímica de los lixiviados en estudio.**

El muestreo se llevó a cabo en el registro de captación de lixiviados (etapas I y II) más cercano a la planta de tratamiento. Para el estudio se manejaron lotes de 300 litros, los cuales fueron preservados a 4° C hasta su uso. Eso se hizo con el fin de trabajar con un mismo lixiviado durante toda la experimentación y evitar variaciones en los parámetros fisicoquímicos de control.

La caracterización fisicoquímica comprendió la determinación de los siguientes parámetros de control: pH, conductividad, sólidos disueltos totales (SDT), turbiedad, alcalinidad, color y DQO.

Previo a las pruebas de tratabilidad por coagulación–floculación, el lixiviado fue acondicionado por acidificación–neutralización de acuerdo a las condiciones establecidas en estudios previos (Gómez, 2000). Dicho acondicionamiento consiste en agregar ácido sulfúrico concentrado (98% grado reactivo) al lixiviado, hasta obtener un pH entre 3.5 y 4, dejando reposar 2 horas como mínimo, para asegurar que la alcalinidad presente como carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) principalmente, sea abatida. Inmediatamente después se agrega hidróxido de sodio al 32% (NaOH), para llegar al pH inicial del lixiviado (8 – 8.5), dejando reposar una hora y posteriormente se procede a realizar las pruebas de coagulación.

### **2.1.2 Pruebas de tratabilidad por coagulación – floculación con sales metálicas.**

La coagulación–floculación fue realizada en un equipo de prueba de jarras convencional (P & B) tomando como base el régimen de mezclado óptimo determinado en estudios de aguas residuales hechos con anterioridad en el Instituto de Ingeniería (Orta *et al.*, 1995). La muestra de lixiviado fue homogeneizada y vertida en vasos de precipitados de 1000 mL, las dosis de coagulante se agregaron a cada uno de los vasos con una pipeta dosificadora y se inició la

agitación de 100 rpm durante 30 segundos e inmediatamente se continuó agitando a 30 rpm durante 30 minutos en los cuales se ajustó al pH deseado.

Como parte de esta prueba se llevó a cabo la evaluación de dos sales metálicas  $Fe_2(SO_4)_3$  (sulfato férrico líquido FERIX-3) y (PAX-16 policloruro de aluminio), *ver anexo 1*, como coagulantes alternativos, para obtener las condiciones óptimas de tratamiento (dosis, pH, tiempo de agitación) para cada una. Lo anterior se logró proponiendo un diseño de experimentos que se describe en forma detallada en el anexo 2.

La optimización del proceso de tratamiento de lixiviados por coagulación-floculación con sales metálicas se llevó a cabo a partir de un modelo matemático de primer orden del tipo  $N = 2^k$ , el cual fue desarrollado mediante el método estadístico de superficie-respuesta.

La ventaja de este diseño de experimentos es que además de permitir evaluar el efecto de cada variable en forma individual sobre un parámetro en particular es posible determinar si existe un efecto combinado de dichas variables mediante un modelo matemático.

Obtenidas las constantes del modelo a partir de los resultados experimentales se simularon diferentes condiciones de experimentación para cada variable dentro del intervalo establecido. Esta simulación permite aproximarse a las condiciones óptimas del proceso las cuales fueron comprobadas experimentalmente.

Tabla 16. Diseño de experimentos para la optimización del proceso de coagulación-floculación con Sulfato férrico

Parámetro	Mínimo	Máximo	Variable
Dosis (mg/L)	1000	3000	$X_1$
pH	4.0	6.0	$X_2$
Tiempo (min)	10	30	$X_3$

Experimento	Vaso	Dosis (mg/L) $Fe_2(SO_4)_3$	Tiempo de agitación	pH inicial
1	1	3000	30	6.0
	2	3000	30	6.0
2	1	3000	10	6.0
	2	3000	10	6.0
3	1	3000	30	4.0
	2	3000	30	4.0
4	1	3000	10	4.0
	2	3000	10	4.0
5	1	1800	30	6.0

Experimento	Vaso	Dosis (mg/L) Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Tiempo de agitación	pH inicial
	2	1800	30	6.0
6	1	1800	10	6.0
	2	1800	10	6.0
7	1	1800	30	4.0
	2	1800	30	4.0
8	1	1800	10	4.0
	2	1800	10	4.0

Tabla 17. Diseño de experimentos para la optimización del proceso de coagulación-floculación con PAX-16

Dosis (mg/L)	1000	2000	X <sub>1</sub>
pH	5.0	7.0	X <sub>2</sub>
Tiempo (min)	10	30	X <sub>3</sub>

Experimento	Vaso	Dosis (mg/L) PAX-16	Tiempo de agitación	pH inicial
1	1	2000	30	7.0
	2	2000	30	7.0
2	1	2000	10	7.0
	2	2000	10	7.0
3	1	2000	30	5.0
	2	2000	30	5.0
4	1	2000	10	5.0
	2	2000	10	5.0
5	1	1000	30	7.0
	2	1000	30	7.0
6	1	1000	10	7.0
	2	1000	10	7.0
7	1	1000	30	5.0
	2	1000	30	5.0
8	1	1000	10	5.0
	2	1000	10	5.0

### 2.1.3 Oxidación química de lixiviados.

#### 2.1.3.1 Oxidación con ozono.

Las condiciones de reacción (pH, dosis de ozono y tiempo de contacto) para la eliminación del color remanente de los lixiviados tratados por coagulación-floculación fueron determinadas a escala laboratorio en un reactor semicontinuo de 1 litro perfectamente agitado

El ozono fue obtenido a partir de un generador EMERY TRAILIGAZ LABO 76 con una capacidad de producción de 19 g de  $O_3$ /h. Como gas de alimentación se utilizó una corriente de aire enriquecida con oxígeno suministrada por un separador AIRSEP que contiene el gas con las siguientes características: presión de 62.1 kPa, punto de rocío de  $-73\text{ }^\circ\text{C}$  y una pureza de oxígeno de  $90\% \pm 5\%$ .

La concentración de ozono en fase gas a la entrada del reactor varió de 23 a 24.5 mg  $O_3$ /L, y un flujo de 1L/min. Los lixiviados fueron tratados durante periodos de hasta 100 minutos de ozonación, tomando muestras a diferentes intervalos con el fin de determinar el grado de eliminación de color y la DQO como parámetros de control.

Las pruebas de oxidación se realizaron utilizando los efluentes obtenidos por coagulación-floculación con sulfato férrico y policloruro de aluminio respectivamente. El primero fue sometido previamente a una etapa de precipitación para eliminar el excedente de hierro de la coagulación. Todos los experimentos fueron realizados a una temperatura de  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ .

En la figura 9 se muestra a manera de esquema el arreglo experimental del sistema de ozonación.

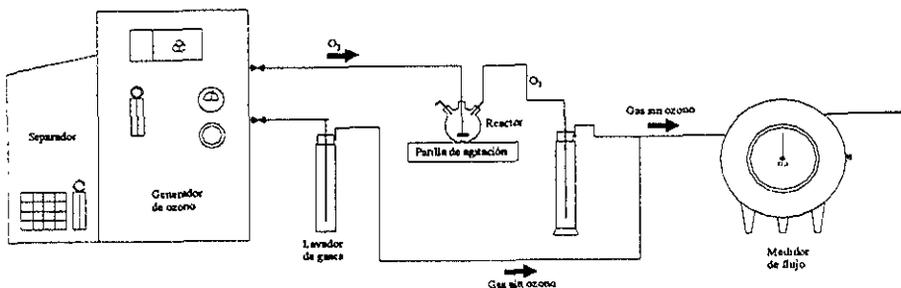


Figura 9. Arreglo experimental del sistema de ozonación.

Los principales componentes de este sistema son:

- Separador de aire.
- Generador de ozono
- Lavadores de gases.
- Reactor.
- Medidor de flujo.

El sistema de contacto ozono–lixiviado, es un reactor de bola de tres bocas, el cual cierra herméticamente con tapones de teflón. Por la parte central se introduce un difusor de vidrio poroso que llega hasta el fondo y por el cual es aplicado el ozono. Los otros dos orificios corresponden a la salida del gas que no reacciona y a la toma de muestra.

#### **2.1.3.2 Oxidación química con peróxido de hidrógeno catalizado con $Fe^{3+}$ .**

Las pruebas de oxidación con peróxido catalizado con hierro se hicieron únicamente con el efluente obtenido de coagulación con sulfato férrico, aprovechando el exceso de hierro el cual sirvió como catalizador para simular la reacción Fenton.

La oxidación se llevó a cabo en vasos de precipitados de 1L con muestras de 500 mL a diferentes condiciones de pH (5 y 8), dosis aplicada de peróxido de hidrógeno al 30% marca BAKER (1000 a 10 000 mg/L) y tiempos de reacción de hasta 96 horas tomando muestras a diferentes intervalos de tiempo con el fin de determinar los perfiles cinéticos de eliminación de color y DQO.

## 2.2 Procedimientos analíticos.

### 2.2.1 Análisis de parámetros fisicoquímicos.

Todos los análisis de los parámetros fisicoquímicos se realizaron en los laboratorios del Instituto de Ingeniería de la UNAM por duplicado, siguiendo las técnicas analíticas de acuerdo con lo estipulado en los métodos estándar y métodos HACH.

En la tabla 18 se resumen las técnicas analíticas y el equipo empleado durante toda la investigación.

Tabla 18. Parámetros de importancia y técnicas analíticas empleadas para su determinación.

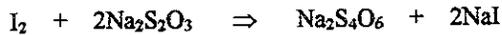
Parámetro	Método	Equipo empleado
pH	Potenciométrico	pH meter marca ORION modelo 420A
Turbidez	Nefelométrico	Turbidímetro marca HACH modelo 2100P
Color	Platino - Cobalto	Espectrofotómetro marca HACH DR-2000 ver. 3.1 modelo 44863 - 00
Alcalinidad	Titulométrico	pH meter marca ORION modelo 420A
Conductividad Eléctrica	Electrométrico	Conductímetro marca HACH modelo 46600-00
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Oxidación con $\text{KMnO}_4$ (digestión) y lectura en Espectrofotómetro	Digestor HACH modelo 45600 - 00 Espectrofotómetro marca HACH DR-2000 ver. 3.1 modelo 44863 - 00

La determinación de ozono tanto en fase gas como en fase acuosa se describe a continuación.

### 2.2.2 Cuantificación del ozono en fase gas y en fase líquida (ozono residual).

#### Ozono en fase gas.

Existen numerosos métodos para la determinación del ozono en fase gas, todos basados en el poder de desplazar el yodo a diferente pH de una solución de yodo alcalina de acuerdo a la siguiente reacción:



El yodo liberado es titulado con una solución reductora, la cual puede ser arsenito de sodio o tiosulfato de sodio (Rip *et al.*, 1986; APHA, 1992).

#### Reactivos:

- Solución 0.1N de tiosulfato de sodio.
- Solución 1N de ácido sulfúrico.
- Solución 0.1N de dicromato de potasio para estandarizar la solución de tiosulfato.
- Solución de yoduro de potasio al 2%.
- Solución indicadora de almidón.

#### Equipo:

- Gasómetro húmedo.
- Pipetas.
- Bureta.
- Manguera de teflón.

#### Determinación.

- Llenar un matraz burbujeador (primer lavador) con 200 mL de solución de yoduro de potasio al 2%
- Conectar la manguera al punto de muestreo del generador e introducir el otro extremo en el matraz que contiene la solución de KI.
- Ajustar el flujo a aproximadamente 1L/min solamente con aire enriquecido con oxígeno en el otro matraz burbujeador (segundo lavador) que contiene solución de KI. Lo anterior se realiza con el fin de ajustar el flujo de ozono y evitar que haya fugas.
- Burbujear un volumen de 2L como mínimo hacia el primer lavador (concentración de ozono a la entrada del sistema de reacción), este volumen se mide con el gasómetro y al mismo tiempo se registra la temperatura y la presión del gas.

- Acidificar esta solución con 10 mL de ácido sulfúrico 1N.
- Titular esta solución con tiosulfato de sodio 0.1N.
- Agregar 2 mL de solución indicadora de almidón y continuar con la titulación hasta decolorar.
- Registrar el volumen gastado de tiosulfato.
- Se sigue el mismo procedimiento para determinar la concentración de ozono a la salida del sistema de reacción.\*

\* No olvidar que esta concentración depende del volumen de gas ozonado que se deje pasar al reactor que contiene la muestra que se quiere oxidar.

#### Cálculos:

$$[\text{O}_3]_{g,e} = \frac{T \times N \times 24}{V_{\text{gas}}} \dots\dots\dots (1)$$

$$[\text{O}_3]_{g,s} = \frac{T \times N \times 24}{V_{\text{gas}}} \dots\dots\dots (2)$$

donde:

$[\text{O}_3]_{g,e}$  = concentración de ozono en fase gas a la entrada del reactor (mg/L<sub>gas</sub>)

$[\text{O}_3]_{g,s}$  = concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor (mg/L<sub>gas</sub>)

T = mL de tiosulfato de sodio consumidos.

N = normalidad del tiosulfato de sodio (0.1N)

24 = factor: 1 mL de tiosulfato corresponde a 24 mg de ozono

$V_{\text{gas}}$  = volumen de gas que pasa a través del gasómetro en un tiempo de contacto dado (L)

#### **Ozono en fase acuosa.**

La dificultad de medir el ozono residual en una solución acuosa es estrictamente una consecuencia de su naturaleza, ya que el ozono se descompone con suma facilidad. El método de índigo es cuantitativo, selectivo y simple; además reemplaza a los métodos basados en la determinación de oxidantes totales. Es aplicable a agua de lagos, ríos, aguas subterráneas conteniendo manganeso, agua subterránea extremadamente dura y agua residual tratada

biológicamente Este método se basa en el principio siguiente: La disminución de la absorbancia es lineal con el incremento de la concentración de ozono. La constante de proporcionalidad a 600 nm es  $0.42 \pm 0.01$  cm/mg/L. (Standard Methods, 1992).

Se tiene conocimiento de que existen algunos compuestos que interfieren en la medición, tal es el caso del peróxido de hidrógeno y de los peróxidos orgánicos, que decoloran el reactivo de índigo muy lentamente. El peróxido de hidrógeno no interfiere si el ozono se mide en menos de seis horas después de añadir los reactivos. Los peróxidos orgánicos pueden reaccionar con mayor rapidez. El Fe (III) y Mn (III) no interfieren pero este último es oxidado por el ozono a formas que decoloran el reactivo. El cloro también interfiere, pero puede ser enmascarado por el ácido malónico. El bromo, que puede formarse por la oxidación de  $\text{Br}^-$ , interfiere (1 mol Br corresponde a 0.4 moles de ozono).

#### Instrumental:

Espectrofotómetro.

#### Reactivos:

##### 1. Solución madre de índigo.

En un matraz aforado de 1L, agregar 500mL de agua, agregar 1mL de ácido fosfórico concentrado y añadir con agitación, 770 mg de trisulfonato potásico de índigo, aforar con agua destilada. Una dilución 1:100 exhibe una absorbancia de 0.02 cm a 600 nm. La solución madre es estable por cuatro meses almacenada en frasco ámbar.

##### 2. Reactivo I.

En un matraz aforado de 1L, añadir 20 mL de solución madre, 10g de fosfato monobásico de sodio y 7 mL de ácido fosfórico concentrado. Diluir hasta el aforo (almacenar en frasco ámbar).

##### 3. Reactivo II.

Proceder como en el reactivo de índigo I, añadiendo 100 mL de solución madre en lugar de 20 mL.

Procedimiento espectrofotométrico:

1. Para un intervalo de concentración de ozono de 0.01 a 0.1 mg/L. Añadir 10 mL de reactivo de índigo I a dos matraces aforados de 100 mL. Llenar uno de ellos hasta el aforo con agua destilada (blanco) y el segundo con la muestra a analizar. Medir la absorbancia a 600 nm lo antes posible y siempre dentro de las cuatro horas siguientes. Utilizar celdas de 10 cm de largo y 1 cm de ancho.
2. Para un intervalo de concentración de ozono de 0.05 a 0.5 mg/L. Proceder como el punto anterior pero utilizar 10 mL del reactivo de índigo II en lugar del reactivo I. Medir preferentemente la absorbancia en celdas de 4 o 5 cm.
3. Para concentraciones superiores a 0.3 mg/L se procede a utilizar el reactivo de índigo II, pero utilizando un volumen menor de muestra. Diluir la mezcla resultante a 100 mL con agua destilada.

Cálculos:

$$[O]_{l,r} = \frac{(A_b - A_m) \times (100)}{0.42 \times (V_m) \times (C)} \dots\dots\dots (3)$$

donde.

$[O_3]_{l,r}$  = concentración de ozono residual en fase acuosa (mg/L)

$A_b$  = absorbancia del blanco

$A_m$  = absorbancia de la muestra

0.42 = factor de sensibilidad de 20 000/cm para el cambio de absorbancia (600 nm) por mol de ozono añadido por litro.

$V_m$  = volumen de muestra (mL)

$C$  = recorrido de la luz en la celda (cm)

Finalmente se realiza un balance de materia para determinar la cantidad de ozono que se transfiere en la fase acuosa (dosis):

$$[O_3]_T = [O_3]_{ET} - [O_3]_s - [O_3]_{l,r} \dots \dots \dots (4)$$

donde:

$[O_3]_T$  = ozono transferido (mg/L)

$[O_3]_{ET}$  = ozono que entra al tratamiento en fase acuosa (mg/L)

$[O_3]_s$  = ozono que sale del tratamiento en fase acuosa (mg/L)

$[O_3]_{l,r}$  = ozono residual en fase acuosa (mg/L)

El cálculo de la dosis de ozono aplicada se realiza de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Orta *et al.*, 1998).

$$D[O_3]_g = \frac{[O_3]_{g,e} \times V'g \times t}{V_r} \dots \dots \dots (5)$$

$$C[O_3]_g = \frac{([O_3]_{g,e} - [O_3]_{g,s}) \times V'g \times t}{V_r} - [O_3]_{l,r} \dots \dots (6)$$

$$ET = \frac{([O_3]_{g,e} - [O_3]_{g,s})}{[O_3]_{g,e}} \dots \dots \dots (7)$$

donde:

$V'g$  = flujo de gas (L/min)

$t$  = tiempo de ozonación (min.)

$V_r$  = volumen de lixiviado en el reactor (L)

$[O_3]_{l,r}$  = concentración de ozono residual en fase acuosa (mg  $O_3/L_{lix}$ )

$D[O_3]_g$  = dosis de ozono (mg/ $L_{lix}$ )

$C[O_3]_g$  = ozono consumido (mg/ $L_{lix}$ )

ET = eficiencia de transferencia

## CAPITULO III

## 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

## 3.1 Caracterización fisicoquímica de los lixiviados en estudio.

Como se mencionó anteriormente la caracterización de los lixiviados tuvo como principal propósito determinar los parámetros de control seleccionados para evaluar las alternativas de tratamiento propuestas en el estudio.

En las tablas 19 y 20 se muestran los resultados obtenidos para el lote de lixiviado BP/26-05-99, con el cual se trabajó durante toda la investigación. Los datos corresponden a la caracterización del mismo lixiviado en fechas diferentes. Cada parámetro fue determinado por triplicado de acuerdo con la metodología de análisis propuesta (ver tabla 18).

Tabla 19. Caracterización fisicoquímica del lote de lixiviados BP/27-05-99.

Muestra	Alcalinidad (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	DQO tot. (mg/L)	Color (U Pt-Co)	Turbiedad (NTU)	pH	Conductividad (mS/cm)	SDT (g/L)
1	11500	4560	7400	71.6	8.42	44.7	22.4
2	11400	4570	7600	69.4	8.43	42.7	21.4
3	11000	4610	7300	69.7	8.39	43.2	21.6
Promedio	11300	4580	7433	70.23	8.41	43.5	21.8

Tabla 20. Caracterización fisicoquímica del lote de lixiviados BP/12-07-99.

Muestra	Alcalinidad (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	DQO tot. (mg/L)	Color (U Pt-Co)	Turbiedad (NTU)	pH	Conductividad (mS/cm)	SDT (g/L)
1	11000	4390	7100	62.4	8.46	--	--
2	10900	4380	6900	62.0	8.44	--	--
3	--	4360	6900	62.5	8.45	--	--
Promedio	10950	4377	6967	62.3	8.45	--	--

De acuerdo con la fecha de clausura de las etapas I y II del relleno sanitario y con base en el contenido de materia orgánica medida como DQO, los lixiviados en estudio pueden

clasificarse como lixiviados estabilizados o “viejos” (ver tabla 2). Una particular característica de este tipo de corrientes líquidas, es su alto contenido de compuestos orgánicos recalcitrantes no biodegradables, y difíciles de eliminar aún mediante procesos de oxidación química.

Como se puede observar en las tablas 19 y 20, destacan los altos niveles de color (hasta 7433 U Pt-Co) y de materia orgánica (4580mg/L de DQO).

### 3.2 Optimización del proceso de coagulación–floculación como etapa de pretratamiento utilizando sulfato férrico y policloruro de aluminio.

La optimización de esta etapa de tratamiento se llevó a cabo proponiendo un diseño de experimentos del tipo  $N = 2^k$  (ver anexo 2). Las variables principales del proceso a evaluar fueron: dosis de coagulante, pH y tiempo de agitación. Los intervalos de variación de cada variable fueron propuestos con base en estudios previos (Monje *et al.*, 1999).

Los resultados experimentales obtenidos a partir de este diseño fueron manejados mediante el modelo matemático de primer orden de acuerdo a la siguiente ecuación general:

$$\Delta y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{1,2}x_1x_2 + a_{1,3}x_1x_3 + a_{2,3}x_2x_3 + a_{1,2,3}x_1x_2x_3$$

Las ecuaciones resultantes para cada coagulante se presentan en la tabla siguiente:

**Tabla 21. Modelos de ecuación lineal para la optimización del proceso de coagulación – floculación.**

Parámetro	$\Delta b_j$	Modelo
DQO (1)	152.21	$\Delta DQO = 3020 + 458.75X_1 - 5750X_2 + 298.75X_3 + 328.75X_1X_2 + 185X_1X_3 + 281.25X_2X_3 + 170X_1X_2X_3$
DQO (2)	77.26	$\Delta DQO = 1940.63 - 1.38X_1 - 353.13X_2 - 26.88X_3 + 106.87X_1X_2 - 69.37X_1X_3 - 18.12X_2X_3 - 15.63X_1X_2X_3$
Color (Pt-Co) (1)	121.53	$\Delta Color = 8500.44 + 353.31X_1 - 312.94X_2 + 111.7X_3 + 269.19X_1X_2 - 117.9X_1X_3 + 110.81X_2X_3 - 134.56X_1X_2X_3$
Color (Pt-Co) (2)	66.95	$\Delta Color = 6402 + 125X_1 - 268.13X_2 - 53.75X_3 + 66.87X_1X_2 + 76.25X_1X_3 - 125X_2X_3 + 61.88X_1X_2X_3$
Turbiedad (NTU) (1)	4.97	$\Delta Turb. = 3.55 + 9.31X_1 - 20.45X_2 + 4.16X_3 - 7.91X_1X_2 - 2.1X_1X_3 - 1.04X_2X_3 - 0.43X_1X_2X_3$
Turbiedad (NTU) (2)	2.26	$\Delta Turb. = 40.22 + 7.02X_1 - 1.02X_2 - 2.31X_3 + 4.55X_1X_2 + 4.58X_1X_3 - 3.59X_2X_3 + 3.38X_1X_2X_3$

(1) efluente sulfato férrico, (2) efluente PAX-16.

Las variables más importantes a controlar se resaltan en color negro en la tabla anterior.

El modelo matemático representado por ambas ecuaciones nos indicaron que las variables más importantes del proceso son: pH y dosis de coagulante. Se corrieron experimentos en paralelo para ambos coagulantes con el fin de validar los resultados arrojados por el modelo. De acuerdo con estos experimentos, se tiene un porcentaje de error del 20%.

El siguiente paso fue simular diferentes condiciones de operación con la ayuda del modelo, con el fin de determinar las condiciones óptimas de pH, dosis de coagulante y tiempo de agitación para el proceso. Lo anterior se profundiza en el anexo 2.

Las condiciones resultantes se presentan en la tabla 22, las cuales fueron verificadas en el laboratorio.

Tabla 22. Condiciones óptimas para la prueba de coagulación – floculación.

Coagulante	Dosis (mg/L)	Intervalo de pH de trabajo	Tiempo de agitación (min)
Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FERIX-3	2400	4 – 5	30
Policloruro de aluminio PAX-16	1250	5 – 6	30

Los resultados obtenidos del diseño de experimentos, así como los porcentajes de eliminación en los tres parámetros de control de interés (variables dependientes) para este trabajo (color, DQO, turbiedad) se presentan en el anexo 2.

Finalmente, bajo las condiciones presentadas en la tabla 22 (resultados obtenidos) se procesaron los lotes de lixiviado hasta obtener el efluente necesario para las pruebas de oxidación.

NOTA: todas las pruebas de oxidación se hicieron por duplicado para tener resultados confiables y poder hacer juicios más acertados de los mismos

### 3.3 Eliminación de color y materia orgánica por oxidación química con ozono en lixiviados tratados por coagulación – floculación.

En este apartado se describen los resultados obtenidos experimentalmente de la oxidación de los dos efluentes de coagulación–floculación. En la tabla 23 se dan las características fisicoquímicas de los efluentes obtenidos por coagulación–floculación para ser sometidos en la etapa de oxidación.

Tabla 23. Características de lixiviado crudo y tratado por coagulación para someter a oxidación.

Lixiviado	pH	Turbiedad (NTU)	Color (U Pt-CO)	DQO (mg/L)
Crudo	8.41	70.23	7433	4580
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *	4 – 5	22.7	300 – 330 sin precipitación	1400 – 1600
			80 – 130 con precipitación	
PAX-16*	5 – 6	17.35	246 – 260	1840

\* Efluentes obtenidos por coagulación, alcalinidad teóricamente cero.

Es importante resaltar que mediante el pretratamiento con sales metálicas, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y PAX-16, se logra una importante eliminación del color (90 a 96%) y de materia orgánica medida como DQO (60 a 69%). Sin embargo los residuales de ambos parámetros aún son significativos.

Por otra parte cabe destacar que se decidió utilizar los dos efluentes de coagulación, a manera de comparación y con la finalidad de evitar la presencia de color como resultado de exceso del hierro utilizado como coagulante.

En todas las pruebas de oxidación se manejaron las siguientes condiciones:

Flujo de gas = 1 L/min

Volumen de trabajo = 1L

T (°C) = 20°C ± 2°C

pH de oxidación = 5 y 8 respectivamente, sin control durante la oxidación

Concentración de ozono generado en fase gas = 23 – 24.5 mg O<sub>3</sub>/ L<sub>gas</sub>

En las tablas 24 y 25 se resumen los resultados de la eliminación de color por oxidación con ozono en el efluente obtenido por coagulación con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

**NOTA:** la precipitación previa de hierro a la oxidación se realizó elevando el pH hasta 11 con NaOH al 32% dejando sedimentar por 1 hora e inmediatamente después se ajustó el pH al cual se llevó a cabo la oxidación (5 y 8).

**Tabla 24. Eliminación de color en el efluente obtenido por coagulación con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  sin precipitación previa de hierro.**

Tiempo de ozonación (min)	Dosis $\text{mg O}_3/\text{L}$ lixiv.	pH = 5.21		pH = 7.98	
		Color residual (U Pt-Co)	% eliminación	Color residual (U Pt-Co)	% eliminación
0	0	550	0	550	0
10	240	526	4.36	391	28.90
15	360	439	20.18	375	31.81
20	480	374	32.00	361	34.36
30	720	370	32.72	350	36.36
40	960	388	29.45	355	35.45
60	1440	314	42.91	334	39.27
80	1920	219	60.18		
90	2160	218	60.36		
100	2400	277	49.63		

Concentración de ozono en fase gas generado =  $24 \text{ mg O}_3 / \text{L min}$   $\text{DQO}_5 = 1590 \text{ mg/L}$

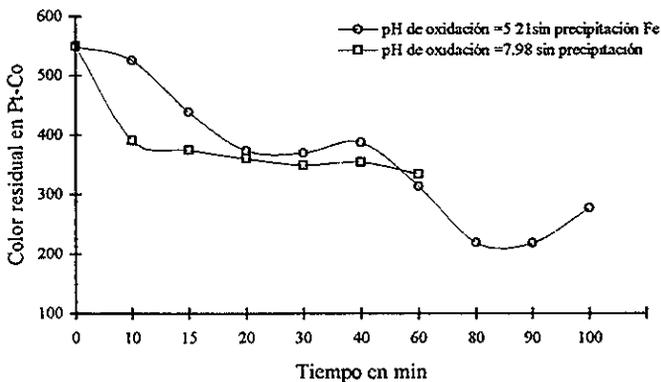
**Tabla 25. Eliminación de color en el efluente obtenido por coagulación con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  con precipitación previa de hierro.**

Tiempo de ozonación (min)	Dosis $\text{mg O}_3/\text{L}$ lixiv.	pH = 5.02		pH = 8.04	
		Color residual (U Pt-Co)	% eliminación	Color residual (U Pt-Co)	% eliminación
0	0	83	0	126	0
5	120	73	12.04	117	7.14
10	240	52	37.34	55	56.34
15	360	47	43.37	33	73.80
20	480	42	49.39	18	85.71
30	720	33	60.24	5	96.03
40	960	29	65.06	8	93.65
60	1440	6	92.77	7	94.44
80	1920	4	95.18	0	100
90	2160	2	97.59	0	100
100	2400	2	97.59	0	100

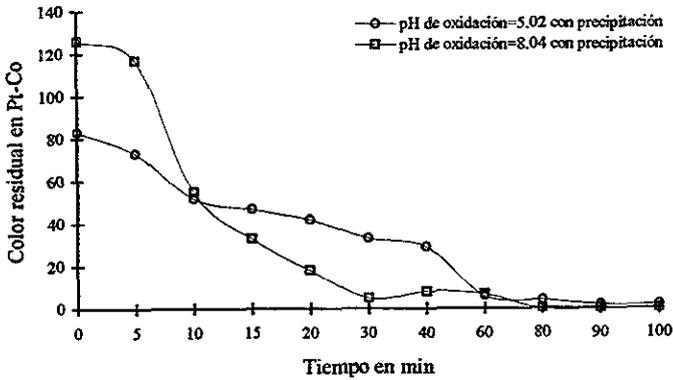
Concentración de ozono en fase gas generado =  $24 \text{ mg O}_3 / \text{L min}$ ,  $\text{DQO}_5 = 1420 \text{ mg/L}$

En las gráficas 1 y 2 se puede observar la eliminación de color en función del tiempo de ozonación. Con respecto al pH no parece existir una diferencia marcada entre 5 y 8. El exceso de hierro presente en el efluente afecta significativamente la eliminación de color. Cuando se elimina este exceso previamente, es posible alcanzar por oxidación el 100% de eliminación de color, después de los 30 minutos de ozonación continua.

Con respecto a la eliminación de color del efluente de PAX-16, presenta el mismo comportamiento con respecto al pH de oxidación (tabla 26, gráfica 3).



Gráfica 1. Efecto del ozono en la eliminación de color del efluente obtenido por coagulación con sulfato férrico (FERIX) sin precipitación previa de hierro. Dosis de ozono: 0 – 1.51 mg O<sub>3</sub>/mg DQO. DQO<sub>0</sub> = 1590 mg/L

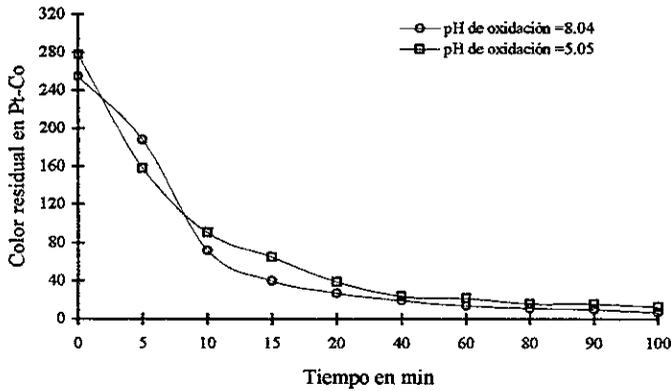


Gráfica 2. Efecto del ozono en la eliminación de color del efluente obtenido por coagulación con sulfato férrico (FERIX) con precipitación previa de hierro. Dosis de ozono: 0 - 1.51 mg O<sub>3</sub>/mg DQO. DQO<sub>0</sub>= 1420 mg/L

Tabla 26. Eliminación de color en el efluente obtenido por coagulación con PAX-16.

Tiempo de ozonación (min)	Dosis mg O <sub>3</sub> / mg DQO	pH = 5.05		pH = 8.04	
		Color residual (U Pt-Co)	% eliminación	Color residual (U Pt-Co)	% eliminación
0	0	278	0	255	0
5	0.05	158	43.16	188	26.27
10	0.11	91	67.26	72	71.76
15	0.17	65	76.61	40	84.31
20	0.23	39	85.97	27	89.41
40	0.46	24	91.36	19	92.54
60	0.70	22	92.08	14	94.50
80	0.93	16	94.24	11	95.68
90	1.05	16	94.24	10	96.07
100	1.17	13	95.32	7	97.25

Concentración de ozono en fase gas generado = 23 mg O<sub>3</sub> / L min DQO<sub>0</sub>= 1960 mg/L



Gráfica 3. Efecto del ozono en la eliminación de color del efluente obtenido por coagulación con PAX-16. Dosis de ozono: 0 – 1.51 mg O<sub>3</sub>/mg DQO. DQO<sub>0</sub> = 1420 mg/L.

A continuación se muestran las secuencias de eliminación de color en los dos efluentes obtenidos por coagulación.

**Secuencia de eliminación de color en efluente obtenido por coagulación con sulfato férrico con precipitación previa de hierro a la oxidación con ozono.**

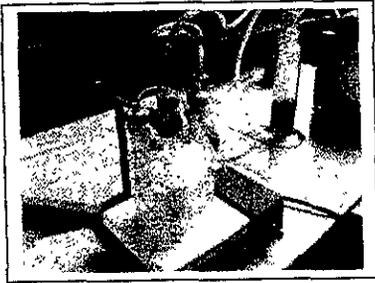
En la fotografía 1 se muestra el sistema de ozonación empleado en este trabajo.



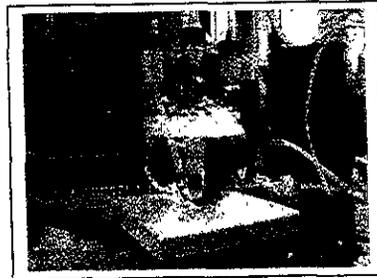
**Fotografía 1. Inicio de la prueba.**



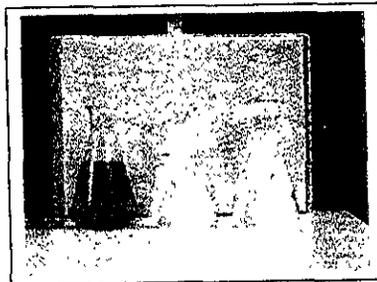
**Fotografía 2. Minuto 5 de reacción**



**Fotografía 3. Minuto 10 de reacción.**

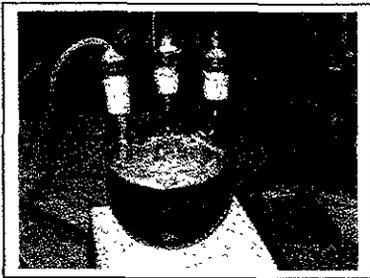


**Fotografía 4. Final de la prueba sin agitación**

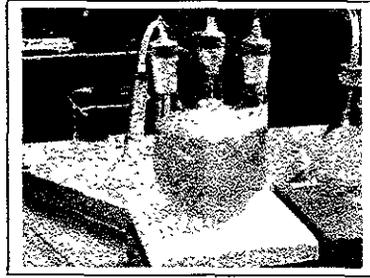


**Fotografía 5. Comparación del efluente de coagulación, después de oxidación y 2 días después de oxidación respectivamente.**

Secuencia de eliminación de color en efluente obtenido por coagulación con PAX-16



Fotografía 6. Inicio de la prueba.



Fotografía 7. Minuto 5 de reacción



Fotografía 8. Minuto 10 de reacción.

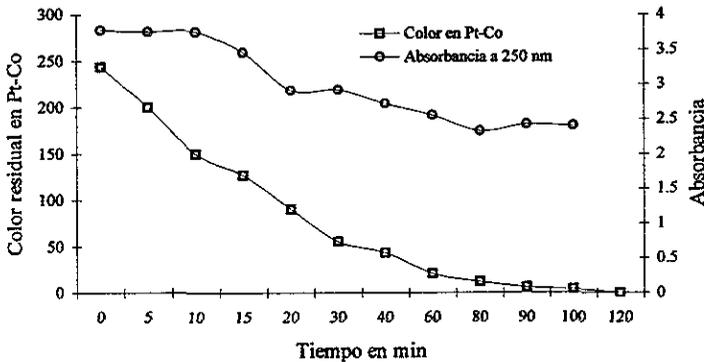


Fotografía 9. Final de la prueba sin agitación

En los estudios publicados por HUANG *et al.*, (1993) respecto a la eliminación de color en lixiviados se encontró que permanecen niveles de color residual independientemente del tiempo de ozonación

Los autores atribuyen lo anterior a la presencia de pequeñas fracciones de compuestos altamente refractarios a la oxidación por ozono y a productos intermediarios de la oxidación que tienen la propiedad de impartir color como es el caso de los compuestos aromáticos.

Con base en lo anterior se realizó otro experimento de oxidación a pH 8 con el efluente obtenido por coagulación con PAX-16 con la finalidad de seguir además de la eliminación de color, la medición de la absorbancia a 250 nm para observar los cambios de los compuestos aromáticos que absorben la luz a esta longitud de onda durante la oxidación con ozono. En la gráfica 4 se presentan los resultados obtenidos en esta prueba.



**Gráfica 4. Efecto del ozono en la eliminación de color y su relación con compuestos aromáticos medidos a 250 nm a partir del efluente obtenido por coagulación con PAX-16.**

De acuerdo con los resultados representados la velocidad de desaparición del color del lixiviado y la disminución en la absorbancia a 250 nm, no guardan una relación directa. Esto significa que de algún modo la eliminación de color no necesariamente es producto de la transformación de compuestos aromáticos.

#### *Efecto de la ozonación sobre la materia orgánica medida como DQO total*

El efecto del ozono sobre la DQO presentó un comportamiento diferente al color. Los resultados obtenidos en las diferentes pruebas se reportan en las tablas siguientes:

**Tabla 27.** Eliminación de DQO total en el efluente obtenido por coagulación con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  sin precipitación de hierro.

Tiempo de ozonación (min)	Dosis $\text{mg O}_3/\text{mg DQO}$	pH = 5.21		pH = 7.98	
		DQO total residual (mg/L)	% eliminación	DQO total residual (mg/L)	% eliminación
0	0	1590	0	1420	0
10	0.15	1540	3.14	1390	2.11
15	0.22	1510	5.03	1390	2.11
20	0.30	1500	5.66	1100	22.53
30	0.45	1380	13.20	1540	-8.45
40	0.60	1350	15.09	1180	16.90
60	0.90	1410	11.32	960	32.39
80	1.21	1720	-8.17	960	32.39
90	1.36	1710	-7.54	1100	22.53
100	1.51	1250	21.38	1180	16.90

Concentración de ozono en fase gas generado =  $24 \text{ mg O}_3 / \text{L min}$   $\text{DQO}_0 = 1590 \text{ mg/L}$

**Tabla 28.** Eliminación de DQO total en el efluente obtenido por coagulación con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  con precipitación de hierro.

Tiempo de ozonación (min)	Dosis $\text{mg O}_3/\text{mg DQO}$	pH = 5.02		pH = 8.04	
		DQO total residual (mg/L)	% eliminación	DQO total residual (mg/L)	% eliminación
0	0	1250	0	1420	0
5	0.08	1240	0.8	1420	0
10	0.16	1200	4	820	42.25
15	0.25	1180	5.6	790	44.36
20	0.33	1480	-18.4	800	43.66
30	0.50	1100	12	770	45.77
40	0.67	1010	19.2	700	50.70
60	1.01	1000	20	1170	17.60
80	1.35	1020	18.4	1070	24.64
90	1.52	1030	17.6	1040	26.76
100	1.69	880	29.6	1030	27.46

Concentración de ozono en fase gas generado =  $24 \text{ mg O}_3 / \text{L min}$   $\text{DQO}_0 = 1420 \text{ mg/L}$

Tabla 29. Eliminación de DQO total en el efluente obtenido por coagulación con PAX-16.

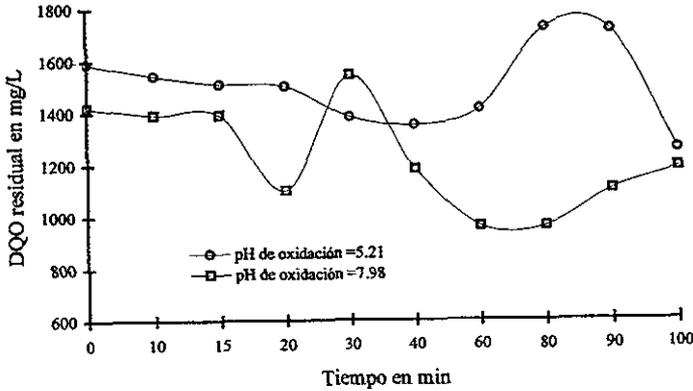
Tiempo de ozonación (min)	Dosis mg O <sub>3</sub> / mg DQO	pH = 5.05		pH = 8.04	
		DQO total residual (mg/L)	% eliminación	DQO total residual (mg/L)	% eliminación
0	0	1960	0	1736	0
5	0.05	3226	-64.59	2158	-24.30
10	0.11	3300	-68.36	3096	-78.34
15	0.17	1988	-1.42	2372	-36.63
20	0.23	2140	-9.18	1540	11.29
40	0.46	1600	18.36	1364	21.42
60	0.70	1788	8.77	2108	-21.42
80	0.93	2184	-11.42	3300	-90.09
90	1.05	1968	-0.40	2296	-32.25
100	1.17	2902	-48.06	1562	10.02

Concentración de ozono en fase gas generado = 23 mg O<sub>3</sub> / L min DQO<sub>0</sub> = 1960 mg/L

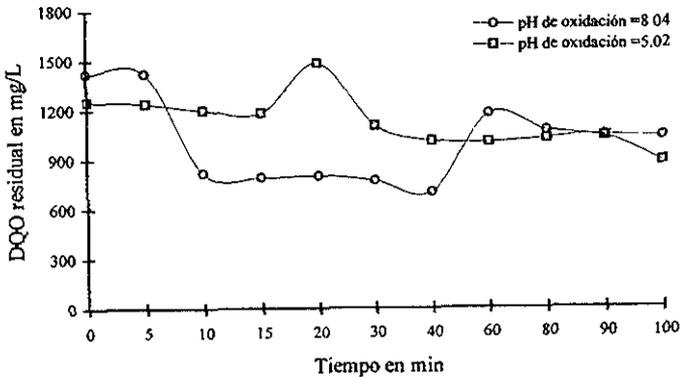
En las gráficas 5, 6 y 7 la DQO experimenta dos etapas de oxidación. La primera toma lugar durante los primeros 40 minutos de ozonación, período en el cual el color del lixiviado ha sido removido casi en su totalidad, de acuerdo con las gráficas 2 y 3. En este tiempo se logran valores de remoción del 20% al 30%, aunque en el efluente obtenido por coagulación con FERIX precipitando previamente el hierro se presenta un valor del 50%, particularmente para los efluentes oxidados a pH 8. Al oxidar a pH 5, los valores de remoción son menores a los obtenidos a pH alcalino, sin embargo se observa una tendencia constante a disminuir en ambos casos. La segunda etapa de cambios que experimenta la DQO se presenta después de los 40 minutos de ozonación, en ésta se registra un incremento en los valores; efecto que se ve más claramente en las pruebas de oxidación a pH 8.

En estos casos los incrementos en la DQO pueden deberse al desdoblamiento de materia orgánica de alto peso molecular por efecto del ozono hacia moléculas de menor peso molecular que son más fáciles de oxidar durante el análisis de dicho parámetro.

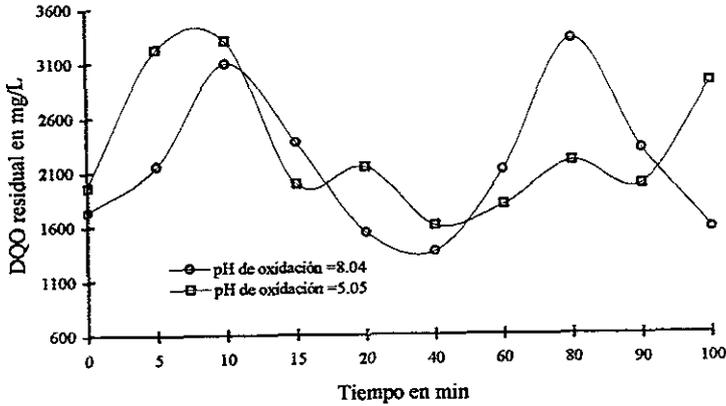
Bajo las condiciones de oxidación ensayadas fue posible lograr tan solo cambios parciales en la materia orgánica (DQO) del lixiviado, como lo demuestran las gráficas 5, 6 y 7, lo cual se atribuye a la complejidad de la matriz.



Gráfica 5. Efecto del ozono en la eliminación de DQO del efluente obtenido por coagulación con sulfato férrico (FERIX) sin precipitación previa de hierro. Dosis de ozono: 0 – 1.51 mg O<sub>3</sub>/mg DQO. DQO<sub>0</sub> = 1590 mg/L

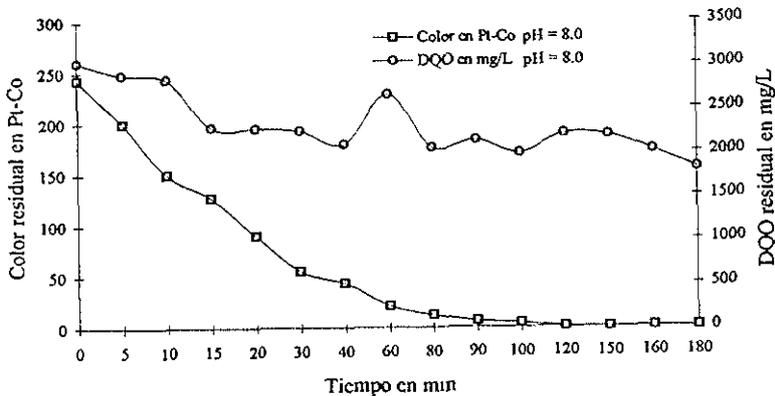


Gráfica 6. Efecto del ozono en la eliminación de DQO del efluente obtenido por coagulación con sulfato férrico (FERIX) con precipitación previa de hierro. Dosis de ozono: 0 – 1.51 mg O<sub>3</sub>/mg DQO. DQO<sub>0</sub> = 1420 mg/L



Gráfica 7. Efecto del ozono en la eliminación de DQO del efluente obtenido por coagulación con PAX-16. Dosis de ozono: 0 – 1.51 mg O<sub>3</sub>/mg DQO. DQO<sub>0</sub> = 1960 mg/L.

En otro experimento de oxidación el lixiviado fue sometido a un mayor tiempo de ozonación (180 min), para definir con mejor claridad el comportamiento de la DQO durante la oxidación con ozono y la relación que guarda con el color del lixiviado durante la oxidación (Gráfica 8).



Gráfica 8. Efecto del ozono en la eliminación de DQO y el color en el efluente obtenido por coagulación con PAX-16. Dosis de ozono: 0 – 1.36 mg O<sub>3</sub>/mg DQO. DQO<sub>0</sub> = 3030 mg/L.

Finalmente en otro experimento se decidió aplicar tres diferentes dosis de ozono para ver el efecto en la eliminación del color dejando un tiempo de retención o contacto de 20 minutos.

En la tabla 30 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 30. Eliminación de color con diferentes dosis aplicadas de ozono.

Dosis aplicada (mg O <sub>3</sub> /L hr.)	Color inicial (Pt-Co)	Color final (Pt-Co)	O <sub>3</sub> residual (mg/L)
400	119	11	0.657
200	119	27	0.123
100	119	43	0.057

De los resultados presentados en la tabla anterior se observa que con la dosis más alta se obtiene una mayor eficiencia en los valores de eliminación de color. Aunque debe hacerse un estudio mas detallado para poder lograr trabajar con dosis mas pequeñas de ozono y optimizar el sistema de oxidación con ozono.

### 3.4 Eliminación de color y materia orgánica por oxidación química con peróxido de hidrógeno - Fe<sup>3+</sup>.

Las pruebas de oxidación con peróxido se realizaron con el efluente obtenido por coagulación con sulfato férrico.

A continuación se da una breve reseña de las pruebas que se plantearon con el fin de determinar las mejores condiciones de reacción. En una primera serie de experimentos se manejaron dos relaciones Fe : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , 1:5 y 1:10 respectivamente como se indica en la tabla 31.

Tabla 31. Oxidación química con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usando Fe<sup>3+</sup> como catalizador. Primera serie de experimentos

Dosis (mg/L)	Prueba	Dosis (mg/L)	Relación Fe : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Secuencia de reacción
1500 de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	300 de Fe	1 : 5	pH oxidación = 5.0, TRH = 1 hr, subir pH a 8.0
	2	150 de Fe	1 : 10	
6000 de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	1200 de Fe	1 : 5	pH oxidación = 5.0, TRH = 1 hr, subir pH a 8.0
	4	600 de Fe	1 : 10	
61 de Fe	5	305 de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 : 5	pH oxidación = 5.0, TRH = 1 hr, subir pH a 8.0
	6	610 de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 : 10	

Los resultados obtenidos del seguimiento de los parámetros color y DQO para cada tratamiento se reportan en las tablas 32 y 33.

**Tabla 32. Eliminación de color aplicando  $H_2O_2$  usando  $Fe^{3+}$  como catalizador. Primera serie de experimentos**

pH oxidación	Tiempo (min)	Color (U Pt - Co)					
		Prueba					
		1	2	3	4	5	6
5.0	0	550	550	550	550	550	550
	20	550	550	550	550	550	550
	40	550	550	550	550	550	550
	60	550	550	550	550	550	550
8.0	10	511	550	122	550	278	198
	60	273	361	236	223	212	133
	120	232	227	70	71	187	93

**Tabla 33. Eliminación de DQO aplicando  $H_2O_2$  usando  $Fe^{3+}$  como catalizador. Primera serie de experimentos**

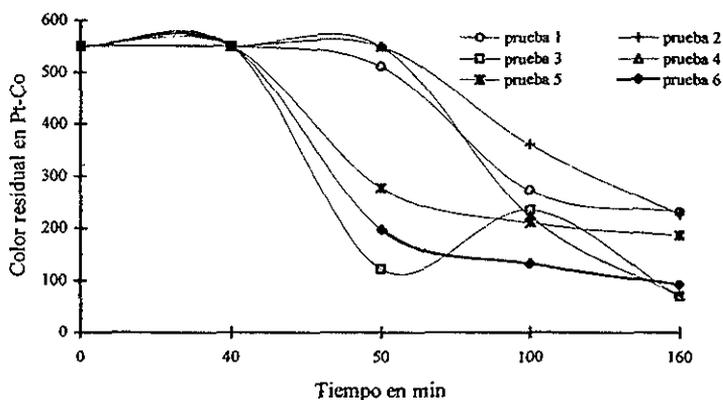
pH oxidación	Tiempo (min)	DQO (mg/L)					
		Prueba					
		1	2	3	4	5	6
5.0	40	1137	1079	1550	1231	914	923
	10	857	914	849	713	834	879
8.0	60	894	779	844	969	1252	950
	120	900	1187	916	852	784	891

Las gráficas que a continuación se presentan, representan la tendencia de la eliminación de color y DQO en forma acumulativa respecto al tiempo, es decir, al cambio en el pH de 5 a 8 se tomaron los tiempo en suma del último minuto a pH 5, así; el minuto 10 a pH 8 se convierte en 50, el 60 en 100 y el 120 en 160.

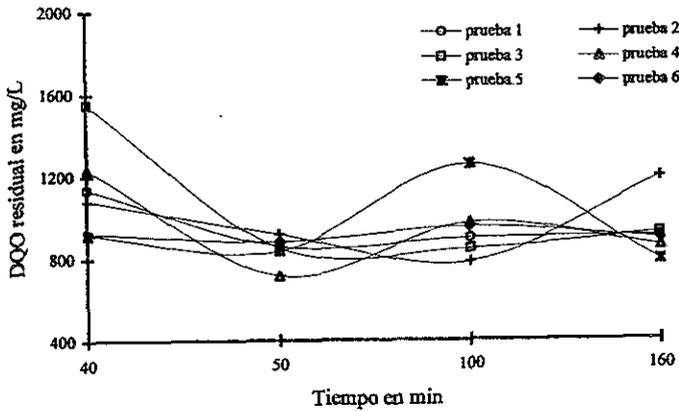
Con respecto a la eliminación de color se puede observar que los cambios importantes en este parámetro comienzan a darse a partir de los 50 minutos de tiempo de reacción (Gráfica 9). Un aspecto interesante es que además del papel que juega la relación  $\text{Fe} : \text{H}_2\text{O}_2$ , la concentración de cada reactivo también juega un papel importante en la eliminación del color, de acuerdo con las pruebas 3, 5 y 6 (Tabla 32).

La DQO no experimenta cambios significativos durante el tratamiento y al igual que en la oxidación con ozono, la materia orgánica parece presentar únicamente cambios o modificaciones en su estructura y no su abatimiento real (Gráfica 10).

Bajo las condiciones de reacción ensayadas se logra alcanzar en el mejor de los casos un 87% de eliminación en color (prueba 3) y un 14% en DQO (prueba 5), después de un período de reacción de 2 horas.



Gráfica 9. Eliminación de color con  $\text{H}_2\text{O}_2$  usando  $\text{Fe}^{3+}$  como catalizador. Color  $_{550}$  U Pt-Co



Gráfica 10. Eliminación de DQO con  $H_2O_2$  usando  $Fe^{3+}$  como catalizador.  $DQO_0 = 1596$  mg/L.

En una segunda serie de experimentos se probaron otras relaciones de  $Fe : H_2O_2$  manteniendo constante la concentración de  $Fe$ , bajo las siguientes condiciones de reacción:

$pH = 5.0$ ,  $TRH = 1$  hora, subir el  $pH$  a  $8.0$  y seguir la cinética cada hora.

Tabla 34. Oxidación química con  $H_2O_2$  usando  $Fe^{3+}$  como catalizador. Segunda serie de experimentos

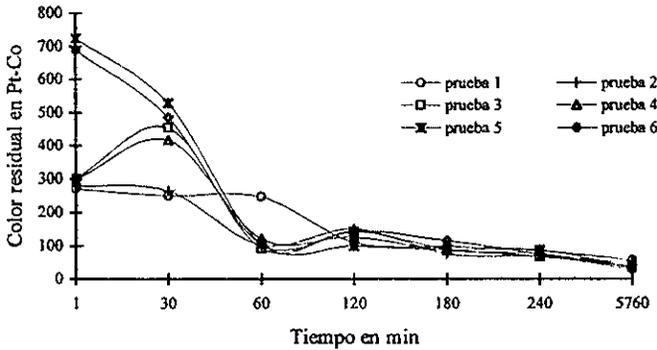
Pruebas	Relación $Fe : H_2O_2$	Dosis $Fe$ (mg/L)	Dosis $H_2O_2$ (mg/L)
1	1:20	52	1040
2	1:40	52	2080
3	1:60	52	3120
4	1:80	52	4160
5	1:100	52	5200
6	1:192	52	10 000

A continuación se presentan únicamente los resultados de eliminación de color obtenidos para esta segunda serie de experimentos.

Tabla 35. Eliminación de color aplicando  $H_2O_2$  usando  $Fe^{3+}$  como catalizador.  
Segunda serie de experimentos

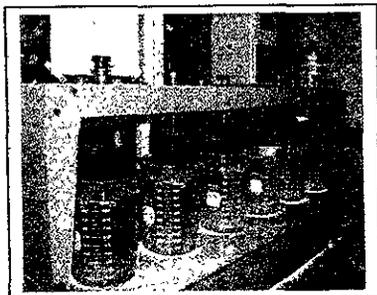
pH oxidación	Tiempo (min)	Color (U Pt - Co)					
		Prueba					
		1	2	3	4	5	6
5.0	1	271	281	301	297	723	689
	30	250	266	454	417	528	486
	60	247	102	92	121	105	104
8.0	120	110	151	142	126	99	145
	180	98	77	90	85	88	116
	240	85	69	67	77	87	75
	5760	56	50	39	37	33	29

Los resultados anteriores son representados en la gráfica 11. Tal parece que aunque se aumente la concentración de  $H_2O_2$ , el color no disminuye significativamente. A las 96 horas se observa un cambio que puede ser consecuencia de la sedimentación de formas coloidales.



Gráfica 11. Eliminación de color con  $H_2O_2$  usando  $Fe^{3+}$  como catalizador en el efluente obtenido por coagulación con Sulfato férrico.

**Secuencia de eliminación de color por oxidación con peróxido de hidrógeno catalizado con  $\text{Fe}^{3+}$  de la segunda serie de experimentos.**



Fotografía 10. Inicio de la prueba.



Fotografía 11. Precipitación del hierro a pH 8.0



Fotografía 12. Comparación de los efluentes después de la oxidación de las diferentes relaciones Fe:  $\text{H}_2\text{O}_2$  empleadas.

### 3.5 Cinética de eliminación de color.

La constante de velocidad de eliminación del color por oxidación con ozono, es un parámetro importante a determinar, particularmente para fines de diseño.

Dicha constante de velocidad fue determinada en un proceso semicontinuo. De acuerdo con los resultados, esta puede describirse como una cinética de pseudo primer orden (Huang *et al.*, 1993), esta publicación es la única encontrada a la fecha en la literatura en la aplicación de oxidación con ozono de lixiviados de rellenos sanitarios:

$$\ln(C/C_0) = -kt$$

donde:

C = color (U Pt-Co)

k = constante de velocidad ( $\text{min}^{-1}$ )

C = C<sub>0</sub> cuando t = t<sub>0</sub>

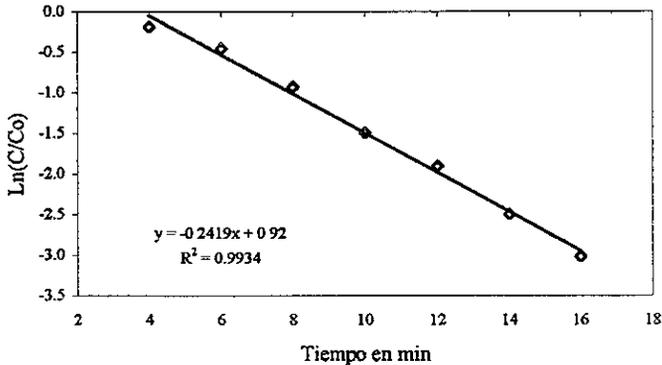
En la tabla 36 se presenta el promedio del color de tres experimentos que se realizaron a las mismas condiciones de operación.

Tabla 36. Resultados para el cálculo de la cinética de color de pseudo primer orden.

Tiempo (min)	Promedio Color (U Pt-Co)	Ln (C/C <sub>0</sub> )
0	150.0	0.0
2	137.0	-0.1
4	124.3	-0.2
6	95.0	-1.5
8	59.0	-0.9
10	33.7	-1.5
12	22.3	-1.9
14	12.3	-2.5
16	7.3	-3.0
18	3.7	
20	4.7	
22	3.3	
26	9.267	

La gráfica sólo presenta el intervalo de tiempo de 4 a 16 minutos porque en este tiempo es donde se ajusta a la cinética de pseudo primer orden.

En la gráfica 12 se muestra el comportamiento antes mencionado, donde la constante de velocidad calculada a partir de la gráfica es igual a  $0.241 \text{ min}^{-1}$ .



**Gráfica 12. Cinética de eliminación de color en efluente obtenido por coagulación floculación. Seudo primer orden.**

### 3.6 Propuesta para sustituir algunos reactivos del tren de tratamiento fisicoquímico de lixiviados del relleno sanitario Bordo Poniente.

La figura 10 nos muestra en forma de esquema las etapas implicadas en el tratamiento de los lixiviados del relleno sanitario Bordo Poniente.

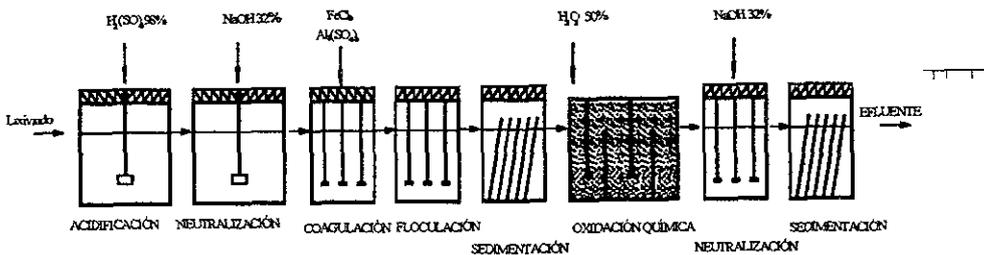
Con este trabajo de investigación se propone sustituir algunos de los reactivos que se emplean en este tren para tener una mejor eficiencia en la parte en la que fue enfocado este trabajo “la eliminación del color”.

Por ejemplo, en la parte de coagulación – floculación se evaluaron dos coagulantes (ver *anexo I*) uno a base de hierro y otro a base de aluminio, que logran porcentajes de eliminación en el color de más del 80%, por lo que se refiere a la etapa de oxidación se encontraron

ventajas del ozono frente al peróxido de hidrógeno ya que con el primero se necesitan dosis de 400 a 700 mg  $O_3$  /L para obtener una eliminación de color representativa, en cambio con el segundo se necesitan dosis de alrededor de 6000 mg  $H_2O_2$ /L o más para tener resultados significativos, además de necesitar tiempos de contacto de 96 horas mínimo.

Por lo anterior se recomienda considerar el uso de coagulantes alternativos como el sulfato férrico y el policloruro de aluminio y el ozono como agente oxidante para eliminar el color del lixiviados.

En la parte de conclusiones se aborda esta perspectiva.



**Figura 10. Proceso fisicoquímico de tratamiento de la planta de lixiviados del relleno sanitario Bordo Poniente, México.**

## 4 CONCLUSIONES

1. De la revisión bibliográfica hecha para este trabajo se encontró amplia información en revistas internacionales acerca de los lixiviados de rellenos sanitarios: sus orígenes, los problemas que ocasionan y las alternativas propuestas para su tratamiento. En este último aspecto, la oxidación química con ozono es un método que recientemente ha cobrado un gran interés, debido a la gran efectividad en la eliminación de compuestos orgánicos complejos. En México la experiencia en el tema aún es muy limitada por lo que los resultados que se presentan en este estudio son un aporte importante.
2. Las características fisicoquímicas de los lixiviados del relleno sanitario Bordo Poniente (etapas I y II) corresponden a las de un lixiviado estabilizado, lo cual coincide con la edad de los mismos de acuerdo con la fecha de clausura de dichas etapas (13 años).
3. Se determinaron las condiciones óptimas de coagulación – floculación con sales metálicas (sulfato férrico y policloruro de aluminio) mediante un diseño de experimentos de superficie–respuesta de tipo  $(N=2^k)$ , cuyos resultados se representan mediante un modelo matemático lineal de primer orden para delimitar las condiciones óptimas de tratamiento.
4. Desde el punto de vista técnico ambas alternativas presentan eficiencias de eliminación en color, turbiedad y DQO muy similares. En el caso de policloruro de aluminio se requiere de la mitad de la dosis con respecto al sulfato férrico. Lo anterior se debe principalmente al importante contenido de iones con alta carga ( $5^+$  a  $7^+$ ) comparado con los coagulantes convencionales como el  $Fe_2(SO_4)_3$  con ( $3^+$ ).
5. De los dos métodos de oxidación evaluados ( $O_3$  y  $H_2O_2 - Fe^{3+}$ ) para la eliminación de color y materia orgánica en el lixiviado, la oxidación con ozono presentó los mejores resultados y perspectivas para su aplicación.

6. El color remanente en los efluentes de coagulación – floculación es posible eliminarlo en su totalidad mediante la oxidación con ozono; además de lograr cambios importantes en la materia orgánica presente medida como DQO. Las mejores condiciones de tratamiento obtenidas en el estudio fueron: pH de oxidación, 8; dosis de ozono, 700 a 950 mg de  $O_3/L_{lix}$ ; y de 20 a 30 minutos de tiempo de reacción.
7. Para llevar a cabo la oxidación química con ozono del efluente obtenido por coagulación con sulfato férrico es necesario precipitar el hierro presente en exceso para obtener mejores eficiencias en la eliminación de color.
8. La eliminación de color por oxidación con  $H_2O_2 - Fe^{3+}$  está limitada por la cinética de reacción requiriéndose tiempos prolongados para lograrlo (hasta 96 horas).
9. La constante de velocidad de eliminación de color durante la oxidación con ozono en un proceso semicontinuo puede describirse como una cinética de pseudo-primer orden. El valor de la constante calculada gráficamente fue de  $0.241 \text{ min}^{-1}$ .
10. A las condiciones ensayadas de reacción para la eliminación de color en los lixiviados por ozonación, no se tiene una reducción significativa en el contenido de materia orgánica medida como DQO ya que no es fácilmente oxidable. Sin embargo, se detectaron cambios importantes durante la etapa de oxidación.
11. Los resultados logrados al final del estudio son la base para la propuesta de diseño de un sistema de oxidación con ozono para el tratamiento de lixiviados en estudios que actualmente se están llevando a cabo en el Instituto de Ingeniería de la UNAM.

## 5 RECOMENDACIONES

1. Se sugiere realizar pruebas de tratabilidad en un proceso continuo y optimizar la transferencia de ozono, con objeto de reducir la dosis de tratamiento.
2. Profundizar en el conocimiento de los parámetros que controlan la transferencia de masa del ozono y la cinética de reacción de eliminación de color, con la finalidad de proponer el diseño de un mejor sistema de oxidación (reactor) con ozono para la eliminación de color.
3. Es importante trabajar sobre otras condiciones de reacción, con objeto de favorecer la eliminación de materia orgánica y profundizar en el estudio para encontrar otras alternativas de destrucción (oxidación) de la materia orgánica recalcitrante.
4. Hacer un estudio sobre los lodos generados del tratamiento por coagulación para conocer sus características y proponer un tratamiento para el control de los mismos.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

1. Amokrane, A., Comel, C. And Veronm, J. (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation – flocculation, *Water Research*, Vol. 31, No. 11, pp. 2775 – 2782.
2. Anagiotou, C.; Papadopoulos A.; Loizidou, M. (1993). *Environ. Sci. Health*, A 28 (1), pp. 21 – 35.
3. APHA. (1992). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 17<sup>th</sup> ed.
4. Bigot, V.; Luck, F.; Paillard, H. and Wagner, A. (1994). Landfill leachate treatment: comparison of three oxidation processes using ozone. *Proceedings of 10<sup>a</sup> regional conference Zurich*. pp. 219 – 228.
5. Box, G. H. & H. (1988). *Estadística para investigadores*. Editorial Reverté, pp 525 – 554.
6. Boyle, W. C.; Ham, R. K., (1974). Treatability of Leachate from Landfills, *J. Water poll. Control Fed.*, 46(5):860-872,
7. Bryant, E. A.; Fulton, G. P.; Budd, G. C. (1992). *Disinfection Alternatives for Safe Drinking Water*. Van Nostrand Reinhold, N. Y., USA. 518pp.
8. Chian, E.S.K.; Dewalle, F.B., (1976). *Sanitary Landfill Leachates and Their Treatment*, J. ASCE, *Env. Engr.*, 102 (EE2), pp. 411-431.
9. Constantine, T. A. (1982) *Advanced Water Treatment for Color and Organic Removal*, *Journal. AWWA*, Vol.74, No.6, pp.310.
10. Cruz Rivera Reynaldo, *Control Ambiental del Relleno Sanitario de Nuevo Laredo, Tamaulipas*, Tesis Licenciatura, UNAM Facultad de Ingeniería, 1999.
11. Degrémont (1979). *Manual técnico del agua*. 4<sup>a</sup> edición española.
12. Diamadopoulos, Evan (1994). Characterization and treatment of recirculation – stabilized leachate. *Water Research* Vol. 28, No. 12, pp. 2439 – 2445.
13. EKA, Chemicals, Company. Información de la empresa por internet.
14. Fraser, J. A. L. And Tutler, N (1983). Operational experience using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in landfill leachate treatment. *Journal Effluent Wat. Treat*. Vol. 56, pp. 149 – 156.

15. Gómez Palacios R. Oscar. (2000). Tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios por coagulación – floculación. Tesis de licenciatura en desarrollo. (información personal).
16. Ho, W. S.; Boyle, C.; Ham, R. K. (1974). Chemical treatment of leachates from sanitary landfills. *Journal Wat. Pollut. Control Fed.* Vol. 46, No. 7, pp. 1777 – 1791.
17. Huang, S.; Diyamandoglu, V; Fillos, J. (1993). Ozonation of leachates from aged domestic landfills. *Ozone Science & Engineering.* Vol. 15, pp. 433 – 444.
18. Imai, A.; Iwami, N.; Matsushige, K.; Inamori, Y. And Sudo, R. (1983). Removal of refractory organics and nitrogen from landfill leachate by the microorganism – attached activated carbon fluidized bed process. *Wat. Res.* Vol. 17, pp. 143 – 145.
19. INE. (1996). Instituto Nacional de Ecología. Situación del manejo y disposición final de los residuos sólidos municipales en 1995.
20. Keenan, J. D.; Steiner, R. L. and Fungaroli, A. A. (1983). Chemical – physical leachate treatment. *Journal Env. Eng.* Vol. 109, pp. 1371 – 1384.
21. Kemwater North America, Clean water is our life. Kemmex S. A de C.V. Información de productos químicos.
22. Langlais, Bruno, Reckhow A. David, Brink R. Deborah, (2ª edición, 1991), *Ozone in water treatment. Application and Engineering*, Lewis Publisher, USA.
23. Lemarchand et al., (1981). *Charbon Actif et Matières Organiques dans le Traitement de l'Eau Potable*, TSM l'Eau, Vol. 11, pp. 561
24. Lozano Fernández Arturo, (1994). *Sistemas de tratamiento de aguas residuales (Agua potable)*. Vol. 9, No. 115, mayo – junio.
25. Meijers, A. P., (1977). *Quality Aspects of Ozonization*, *Wtr. Res.* Vol.11, No.8, pp. 647
26. Mertz, J. H And W. A. Waters. (1947). The mechanism of oxidation of alcohols with Fenton's reagent. *Discussions, Faraday Society.* Vol. 2, pp. 179 – 188.
27. Metcalf & Eddy (1997). *Water resources and environmental engineering Wastewater engineering. Treatment, disposal and reuse.*
28. Miller, G. W (1978). An assessment of ozone and chlorine dioxide technologies for treatment of municipal water supplies. *U. S. EPA – 600/2 – 78 – 147.*
29. Millot, N. (1986). *Les lixiviats de décharges contrôles. Caractérisation analytique. Etude es filières de traitement.* Thèse de doctorate: Institut National des Sciences Apliques de Lyon. 861SAL0011.

30. Monje R. I. (1999). Tesis doctoral: Tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios, mediante procesos avanzados de oxidación química. Información personal.
31. Monje, R. I.; Orta de V., M. T., Gómez C., C. and Ramírez Z., R.M. (1999). Improvement of the coagulation – flocculation processes in a sanitary landfill leachate treatment plant. Memorias: IAWQ 4<sup>th</sup> specialised conference on small wastewater treatment plants. Stratford – Upon – Avon, UK. pp. 19 –21.
32. Nelson, C. H. (1995). Ozonation technology finds new application in remediation. *Water & Wastewater International*. Vol. 10, Issue 4, pp. 33 – 36.
33. NOM-083-ECOL-1996. Diario Oficial de la Federación, Normas Oficiales Mexicanas en Materia Ambiental.
34. Odegaard, H. Et al., (1986). Advanced Techniques for the Removal of Humic Substances in Potable Water, *Wtr. Supply*, Vol.4, pp. 129.
35. Orta de V., M. Teresa; Altamirano Corro, J. M.; Monje Ramírez, I. and Manero Brito, O. (1998). Improvement of wastewater coagulation using ozone. *Ozone Science & Engineering*. Vol. 20, pp. 151 – 162.
36. Orta L, M. Teresa; et al. (1996). Avances recientes de tratamientos por oxidación y adsorción. Programa Universitario de Medio Ambiente. Instituto de Ingeniería, UNAM.
37. Orta L., M. Teresa; Monje, I.; López, E. (1995). Estudios de desinfección del agua residual proveniente del Valle de México. Instituto de Ingeniería, UNAM.
38. Orta L., M. Teresa; Ramírez, R.; Monje I.; Torres, L.; Díaz, V.; Sánchez, I.; Gómez, C.; Romero, A. (1997). Tratabilidad de los lixiviados de la etapa III y IV del relleno sanitario Bordo Poniente. Informe para DGSU del DDF. Instituto de Ingeniería, UNAM.
39. Orta L., M.T.; Monje R. I.; Rojas V., Ma. N. (1999). Manejo de los lixiviados y el biogás procedentes de rellenos sanitarios en México. *Ingeniería y ciencias ambientales*, año 10, No. 42, pp. 13 – 15, 21.
40. Park, S.; Joe, K. S.; Han, S. H.; Eom, T. Y. and Kim, S. (1999). Characteristic and distribution of metallic elements in landfill leachates. *Environment & health weekly*. No. 117, February 21.
41. *Polymetrics* (1994). Manual del usuario.
42. Razumouskii. (1984). *Ozone in reactions with organic compounds*. Edit. Elsevier, New York. USA. Pp 5 – 6.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

43. Rip, G. R.; Bollyky, L. J. and Lacy, J. W. (1986). Analytical aspects of ozone treatment of water and wastewater. Lewis Publishers.
44. Schulte, P.; Bayer, A.; Kuhn, F.; Luy, T.; Volkmer, M. (1995).  $H_2O_2 / O_3$ ,  $H_2O_2 / UV$  and  $H_2O_2 / Fe^{3+}$  processes for the oxidation of hazardous wastes. Ozone Science & Engineering. Vol. 17, pp. 119 – 134.
45. Steensen, M. (1997). Chemical oxidation for the treatment of leachate – process comparison and results from full – scale plants. Wat. Sci. Tech. Vol. 35, No. 4, pp 249 – 256.
46. Suidan, M. T.; Schroeder, A. T.; Nath, R.; Krishnan, E. R. and Brenner, R. C. (1993). Treatment of crecla leachates by carbon – assisted anaerobic fluidized beds. Wat. Sci. Tech. Vol. 27, pp. 273 – 282.
47. Thornton, R. J. and Blanc, F. C. (1973). Leachate treatment by coagulation and precipitation. Journal Environ. Eng. Div. Vol. 99, pp 535 – 544.
48. Tobiasson, J. E. (1994). Course: Particles in water. Institute in drinking water treatment. Environ. Eng. Program. University of Massachusetts.
49. Vazquez Rivera Pedro, “¿Problemas con el tratamiento de agua? Pruebe con ozono”, Trabajo monográfico de actualización, UNAM Facultad de Química, 1996.
50. Verrey, M. Jack. (1968). El agua, su calidad y tratamiento. AWWA.
51. Weber, J. Walter. (1979). Control de la calidad del agua (Procesos fisicoquímicos). Edit. Reverté, España.

## 7 ANEXOS

### ANEXO 1

#### Características generales de los coagulantes empleados.

##### FERIX-3 (Sulfato Férrico)

Es un coagulante primario con alto grado de efectividad basado en hierro trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Su acción es favorable tanto para agua potable como para clarificación de agua residual sobre un amplio rango de pH y puede utilizarse para la remoción de color, metales pesados y de fosfatos y en aplicaciones de ablandamiento con cal. El sulfato férrico puede ser usado con gran efectividad en el control de ácido sulfhídrico para reducir olores y corrosión.

##### Especificaciones.

Apariencia	Líquido obscuro
Hierro total	$11 \pm 0.3\%$
Fe (3+)	$10.7 \pm 0.3\%$
Fe (2+)	$< 0.3\%$
pH	$< 1$
Viscosidad (25°C)	$40 \pm 5$ cp
Gravedad específica (25°C)	$1.48 \pm 0.04$
Punto de congelación	$-30^\circ\text{C} / -22^\circ\text{F}$
Insolubles	$< 3\%$

El sulfato férrico se dosifica directamente, no requiere de dilución o preparación previa. Puede aplicarse por medio de bombas dosificadoras de diafragma de material no corrosivo.

##### Almacenamiento.

Se deben construir tuberías y tanques de almacenamiento de materiales apropiados, tales como acero inoxidable, fibra de vidrio o de polietileno entrecruzado. Como con cualquier producto químico, es recomendable la limpieza del tanque de almacenamiento cada 1 a 2 años (Kemwater de México).

## **PAX-16 (Policloruro de Aluminio)**

### **Descripción.**

Es un efectivo coagulante para el tratamiento de agua potable y residual; tanto municipal como industrial. PAX-16 normalmente se aplica directamente sin diluir, es un coagulante de aluminio prepolimerizado de alta carga, que se utiliza en muy baja dosis, lo que reduce el volumen de lodos generado y ajustes en los valores de pH. También mejora la filtración del agua tratada, al aumentar las corridas de filtrado; proporcionando además altos rangos en cuanto a remoción de turbiedad y menor consumo de alcalinidad. El PAX-16 se dosifica con bombas de diafragma con calibración y resistentes a la corrosión.

### **Especificaciones.**

Apariencia	Líquido amarillo claro transparente
Aluminio total	$8.2 \pm 0.2\%$
Hierro (Fe)	$< 0.01\%$
pH	Aproximadamente 1
Densidad	$< 1.5 \times 1.33 \text{ g/cm}^3$
Material Activo	$> 2.9 \text{ moles/kg}$
Viscosidad (25°C)	$25 \pm 5 \text{ mPas}$
Punto de Congelación	$-20^\circ\text{C} / -4^\circ\text{F}$

### **Almacenamiento.**

El PAX-16 es ligeramente corrosivo y en periodos prolongados ataca a metales como son el cobre, el aluminio o el acero inoxidable. Puede ser almacenado a temperatura ambiente (Kenwater de México).

## ANEXO 2

### Optimización del proceso de coagulación-floculación para el tratamiento de lixiviados con sales metálicas. sulfato férrico (FERIX-3) y policloruro de aluminio (PAX-16)

Uno de los objetivos más importantes de muchas investigaciones de ingeniería es encontrar una ecuación (modelo matemático) que relacione una variable dependiente con una o más variables independientes para poder predecir su comportamiento. Existen diferentes métodos matemáticos para el desarrollo de modelos, en este estudio, el modelo para la optimización del proceso de coagulación – floculación se elaboró utilizando el método estadístico de superficie – respuesta (Box *et al.*, 1980).

Los diseños de primer orden se emplean para representar un fenómeno que puede ser descrito mediante una ecuación lineal en la cual las variables ( $X_i$ ) representan los diferentes factores que intervienen para que este se produzca.

La optimización del proceso de tratamiento de lixiviados por coagulación–floculación con sales metálicas se llevó a cabo proponiendo el diseño de experimentos de primer orden del tipo  $N = 2^k$  para obtener las superficies de respuesta, donde:

$N$ = número de experimentos

$K$ = número de variables

En nuestro caso, las variables más importantes a evaluar fueron:

$X_1$ = dosis de coagulante (mg/L)

$X_2$  = pH de coagulación

$X_3$  = tiempo de agitación

Por lo que el número mínimo de experimentos a realizar fue  $N = 2^3 = 8$ .

A continuación se presenta la matriz del diseño factorial para las tres variables

Número experimentos	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	-1	1	-1	-1	-1
3	1	-1	1	-1	1	-1	-1
4	1	-1	-1	-1	-1	1	1
5	-1	1	1	-1	-1	1	-1
6	-1	1	-1	-1	1	-1	1
7	-1	-1	1	1	-1	-1	1
8	-1	-1	-1	1	1	1	-1

X= variables independientes (dosis de coagulante, pH, tiempo de agitación)

-1 y 1= valores mínimo y máximo estandarizados de la variable respectivamente.

El modelo matemático que se obtiene por el manejo estadístico de los resultados experimentales es una ecuación de primer orden:

$$\Delta y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{1,2}x_1x_2 + a_{1,3}x_1x_3 + a_{2,3}x_2x_3 + a_{1,2,3}x_1x_2x_3$$

Obtenidas las constantes del modelo a partir de los resultados experimentales (ver tabla 21) es posible simular diferentes condiciones de experimentación para cada variable dentro del intervalo establecido. Esta simulación permite acercarnos a las condiciones óptimas del proceso las cuales son comprobadas experimentalmente.

El parámetro  $\Delta b_j$  nos indica las constantes importantes que acompañan a las variables obtenidas en el modelo, por ende esas serán las variables importantes a controlar en el proceso, este parámetro se determina con la siguiente fórmula:

$$\Delta b_j = (t * S_y)/N$$

donde:

t = de student 90%

S<sub>y</sub> = desviación estandar

N = número de experimentos

Con los grados de libertad obtenidos por:

g.l. = N - (k + 1), se busca en tablas la t de student.

La secuencia de la aplicación del diseño de experimentos y el modelo matemático se presenta a continuación:

1. Proponer un máximo y un mínimo de las variables a controlar, en nuestro caso (dosis de coagulante, pH y tiempo de agitación).
2. Armar la matriz cero de diseño para  $N=2^k$ .
3. Correr la serie de experimentos y determinar los valores de los parámetros de control a optimizar (respuesta = DQO, color, turbiedad).
4. Manejar estadísticamente los datos obtenidos experimentalmente y proceder a obtener las variables del modelo.
5. Con el modelo obtenido simular el proceso de coagulación–floculación para diferentes valores de las variables en el intervalo establecido al inicio y obtener las mejores condiciones de operación del proceso para finalmente corroborarlas experimentalmente.

El diseño de experimentos propuesto para cada uno de los coagulantes empleados (sulfato férrico y policloruro de aluminio), así como los resultados obtenidos se muestran en las tablas siguientes:

**Tabla 1. Diseño de experimentos para la optimización del proceso de coagulación con sulfato férrico**

Parámetro	Mínimo	Máximo	Variable
Dosis (mg/L)	1000	3000	$X_1$
pH	4.0	6.0	$X_2$
Tiempo (min)	10	30	$X_3$

Experimento	Vaso	Dosis (mg/L) $Fe_2(SO_4)_3$	Tiempo de agitación (min)	pH inicial	pH + coagulante	pH ajustado
1	1	3000	30	8.40	3.46	6.15
	2	3000	30	8.40	3.40	6.18
2	1	3000	10	8.27	3.28	6.21
	2	3000	10	8.28	3.31	6.14
3	1	3000	30	8.31	3.40	4.07
	2	3000	30	8.27	3.33	4.16
4	1	3000	10	8.32	3.50	4.21
	2	3000	10	8.34	3.42	4.16
5	1	1800	30	8.35	4.84	6.24
	2	1800	30	8.36	4.89	6.23
6	1	1800	10	8.38	5.51	6.13
	2	1800	10	8.38	5.07	6.13
7	1	1800	30	8.38	5.38	4.12
	2	1800	30	8.39	4.93	4.09
8	1	1800	10	8.41	5.38	4.09
	2	1800	10	8.41	5.02	4.10

**Tabla 2. Promedios de la caracterización del efluente tratado con sulfato férrico para la aplicación del modelo**

Experimento	Turbiedad (NTU)	% eliminación	Color real (U Pt-Co)	% eliminación	DOO total (mg/L)	% eliminación
1	75.90	-24.42	320	96.48	1680	65.32
2	77.10	-26.39	260	97.14	2030	58.10
3	16.25	73.36	185	97.96	16.5	66.87
4	23.30	61.80	220	97.38	1670	63.53
5	73.65	-20.73	1060	88.35	2445	49.53
6	34.95	-39.26	2010	77.91	2395	40.24
7	47.36	22.37	386.5	97.75	1895	60.88
8	61.1	-0.16	355	96.09	1900	60.78
Control	61.0		9100		4845	

Nota: cada experimento se realizó por duplicado.

De la tabla anterior los experimentos que funcionaron mejor fueron el 3 y el 7.

**Tabla 3. Diseño de experimentos para la optimización del proceso de coagulación con PAX-16.**

Parámetro	Mínimo	Máximo	Variable
Dosis (mg/L)	1000	2000	X <sub>1</sub>
pH	5.0	7.0	X <sub>2</sub>
Tiempo (min)	10	30	X <sub>3</sub>

Experimento	Vaso	Dosis (mg/L) PAX-16	Tiempo de agitación	pH Inicial	pH + coagulante	pH ajustado
1	1	2000	30	8.50	4.16	6.52
	2	2000	30	8.50	4.10	6.55
2	1	2000	10	8.50	4.03	6.54
	2	2000	10	8.50	4.08	6.53
3	1	2000	30	8.50	4.08	4.13
	2	2000	30	8.50	4.07	4.39
4	1	2000	10	8.46	4.20	4.06
	2	2000	10	8.46	4.20	4.07
5	1	1000	30	8.46	4.81	6.52
	2	1000	30	8.46	4.85	6.62
6	1	1000	10	8.46	4.90	6.58
	2	1000	10	8.46	4.95	6.57
7	1	1000	30	8.40	4.64	4.05
	2	1000	30	8.40	4.62	4.08
8	1	1000	10	8.43	4.60	4.18
	2	1000	10	8.43	4.60	4.21

**Tabla 4. Promedios de la caracterización del efluente tratado con PAX-16 para la aplicación del modelo**

Experimento	Turbiedad (NTU)	% eliminación	Color real (U Pt-Co)	% eliminación	DQO total (mg/L)	% eliminación
1	9.48	84.78	605	91.31	2775	35.91
2	13.58	78.20	677.5	90.27	2510	42.03
3	16.10	74.15	230	96.69	2210	48.96
4	21.10	66.13	247.5	96.44	2085	51.84
5	48.55	22.07	1265	81.84	2805	35.21
6	20.80	66.61	785	88.73	2885	33.37
7	23.50	62.35	375	94.61	1880	56.58
8	23.60	62.11	335	95.19	1970	54.50
Control	62.3		6967		4330	

Nota: cada experimento se realizó por duplicado.

Se hizo una comparación de los experimentos 3, 4, 7 y 8 que fueron los que funcionaron mejor, pero se concluyó que se obtuvieron mejores porcentajes de eliminación en el número 7.

**Tabla 5. Resultados del modelo para DQO de la prueba con  $Fe_2(SO_4)_3$**

Variables	Condiciones			
	Para $X_1$	Para $X_2$	Para $X_3$	Para $X_4$
$X_1$ = dosis $Fe_2(SO_4)_3$ (mg/L)	1_3000	-1_1800	-1_4	1_30
$X_2$ = pH	0_2400		0_5	
$X_3$ = tiempo agitación (min)	0_5_2700	-0_5_2100		
	0_25_2150	-0_25_2250		

No. prueba	Variables	Condiciones	DQO modelo (mg/L)	DQO residual (mg/L)	% error	% eliminación teórica
1	$X_1$	1	3182	1663	3.488	65.67
	$X_2$	-1				
	$X_3$	1				
2	$X_1$	-1	2892.5	1952.5	2.945	59.70
	$X_2$	1				
	$X_3$	1				
3	$X_1$	0	3962.5	882.5		81.78
	$X_2$	1				
	$X_3$	-1				
4	$X_1$	0	2675	2170		55.21
	$X_2$	1				
	$X_3$	0.5				
5	$X_1$	-1	3110	1735		64.19
	$X_2$	1				
	$X_3$	0.5				
6	$X_1$	0	3640	1205		75.12
	$X_2$	1				
	$X_3$	0.25				
7	$X_1$	-1	3073	1772		63.42
	$X_2$	1				
	$X_3$	0.25				
8	$X_1$	0	3479.69	1365.3		71.82
	$X_2$	1				
	$X_3$	0				
9	$X_1$	-1	3037.5	1807.5		62.69
	$X_2$	1				
	$X_3$	0				
10	$X_1$	0	3318.75	1526.2		68.49
	$X_2$	1				
	$X_3$	-0.25				

11	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 -0.25	3001.25	1843.7	61.94
12	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 -0.5	3137.81	1687.1	65.17
13	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 -0.5	2965	1880	61.19
14	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 1	2996	1849	61.83

Tabla 6. Resultados del modelo para COLOR de la prueba con  $Fe_2(SO_4)_3$

Variables	Condiciones		
	Para $X_1$ :	Para $X_2$ :	Para $X_3$ :
$X_1$ = dosis $Fe_2(SO_4)_3$ (mg/L)	1_3000	-1_1800	-1_4
$X_2$ = pH	0_2400	-0.5_2100	0_5
$X_3$ = tiempo agitación (min)	0.25_2550	-0.25_2250	

No. Prueba	Variables	Condiciones	Color modelo (U Pt-Ce)	Color residual (U Pt-Ce)	% error	% eliminación teórico
1	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 -1	9032.06	67.94	-172.29	99.25
2	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 1	8594.70	505.30	23.511	94.44
3	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 -1	8853.75	246.25		97.29
4	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 0.5	8147.13	952.87		89.52
5	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 0.5	8922.72	177.28		98.05
6	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 0.25	8677.10	472.90		95.35
7	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 0.25	8868.05	231.95		97.45
8	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 0	8588.77	511.23		94.38
9	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 0	8813.38	286.62		96.85
10	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 -0.25	8500.44	599.56		93.41
11	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 -0.25	8758.71	341.29		96.25
12	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 -0.5	8412.11	687.89		92.44
13	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 -0.5	8704.04	395.96		95.64
14	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 1	8323.79	776.21		91.47

**Tabla 7. Resultados del modelo para TURBIEDAD de la prueba con  $Fe_2(SO_4)_3$**

Variables	Condiciones			
	Para $x_1$ :		Para $x_2$ :	
$X_1$ = dosis $Fe_2(SO_4)_3$ (mg/L)	1_3000	-1_1800	-1_4	1_30
$X_2$ = pH	0_2400		0_5	
$X_3$ = tiempo agitación (min)	0.5_2700	-0.5_2100		
	0.25_2350	-0.25_2250		

Nº. Prueba	Variables	Condiciones	Turbiedad modelo (NTU)	Turbiedad residual (NTU)	% error	% eliminación teórico
1	$X_2$ $X_3$ $X_1$	1 -1 1	37.67	23.33	30.34	61.75
2	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 1	3.23	57.77	18.03	5.29
3	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 -1	9.31	51.69		15.26
4	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 0.5	-9.31	70.31		-15.26
5	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 0.5	29.06	31.94		47.63
6	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 0.25	4.66	56.34		7.63
7	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 0.25	24.76	36.24		40.59
8	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 0	1.30	58.70		3.77
9	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 0	20.45	40.55		33.51
10	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 -0.25	0	61		0
11	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 -0.25	16.15	44.85		26.47
12	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 -0.5	-2.33	63.33		-3.82
13	$X_2$ $X_3$ $X_1$	-1 1 -0.5	11.84	49.16		19.41
14	$X_2$ $X_3$ $X_1$	0 1 1	-4.66	65.66		-7.63

De los resultados arrojados por el modelo, los experimentos 9 y 10 corresponden a las condiciones óptimas de coagulación para la sal metálica ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), debido a que con esta dosis se obtuvieron los mejores valores de eliminación de DQO, color y turbiedad en un intervalo de pH de trabajo de 4 a 5.

**Tabla 8. Resultados del modelo para DQO de la prueba con PAX-16**

Variables		Condiciones			
$X_1$ = dosis PAX-16 (mg/L)		Para $x_1$		Para $x_2$	Para $x_3$
$X_2$ = pH		1_2000	-1_1000	-1_5	1_30
$X_3$ = tiempo agitación (min)		0_1500	-0_5_1250	0_6	
		0.25_1750	-0.25_1375	-1_10	
		0.25_1625			

No. Prueba	Variables	Condiciones	DQO modelo (mg/L)	DQO residual (mg/L)	% error	% eliminación teórica
1	$X_2$	1	2186.89	2143.11	-3.12	50.50
	$X_3$	-1				
	$X_1$	1				
2	$X_2$	-1	2400.64	1929.36	2.56	55.44
	$X_3$	-1				
	$X_1$	1				
3	$X_2$	0	1940.63	2389.37		44.81
	$X_3$	1				
	$X_1$	-1				
4	$X_2$	0	1940.63	2389.37		44.81
	$X_3$	1				
	$X_1$	0.5				
5	$X_2$	-1	2240.32	2089.68		51.73
	$X_3$	1				
	$X_1$	0.5				
6	$X_2$	0	1940.63	2389.37		44.81
	$X_3$	1				
	$X_1$	0.25				
7	$X_2$	-1	2267.04	2062.96		52.35
	$X_3$	1				
	$X_1$	0.25				
8	$X_2$	0	1940.63	2389.37		44.81
	$X_3$	1				
	$X_1$	0				
9	$X_2$	-1	2293.76	2036.24		52.97
	$X_3$	1				
	$X_1$	0				
10	$X_2$	0	1940.63	2389.37		44.81
	$X_3$	1				
	$X_1$	-0.25				
11	$X_2$	-1	2320.48	2009.52		53.59
	$X_3$	1				
	$X_1$	-0.25				
12	$X_2$	0	1940.63	2389.37		44.81
	$X_3$	1				
	$X_1$	-0.5				
13	$X_2$	-1	2347.20	1982.8		54.20
	$X_3$	1				
	$X_1$	-0.5				
14	$X_2$	0	1940.63	2389.37		44.81
	$X_3$	1				
	$X_1$	1				
15	$X_2$	-1	2186.89	2143.11		50.50
	$X_3$	-1				
	$X_1$	-1				
16	$X_2$	-1	2400.64	1929.36		55.44
	$X_3$	-1				
	$X_1$	1				
17	$X_2$	0	1940.63	2389.37		44.81
	$X_3$	-1				
	$X_1$	0.5				
18	$X_2$	-1	2240.32	2089.68		51.73
	$X_3$	-1				
	$X_1$	0.5				
19	$X_2$	0	1940.63	2389.37		44.81
	$X_3$	-1				
	$X_1$	0.25				

No. Prueba	Variables	Condiciones	DQO modelo (mg/L)	DQO residual (mg/L)	% error	% eliminación teórica
20	$X_2$	-1	2267.04	2062.96		52.35
	$X_3$	-1				
	$X_1$	0.25				
21	$X_2$	0	1940.63	2389.37		44.81
	$X_3$	-1				
	$X_1$	0				
22	$X_2$	-1	2267.04	2062.96		52.35
	$X_3$	-1				
	$X_1$	0				
23	$X_2$	0	1940.63	2389.37		44.81
	$X_3$	-1				
	$X_1$	-0.25				
24	$X_2$	-1	2320.48	2009.52		53.59
	$X_3$	-1				
	$X_1$	-0.25				
25	$X_2$	0	1940.63	2389.37		44.81
	$X_3$	-1				
	$X_1$	-0.5				
26	$X_2$	-1	2347.20	1982.80		54.20
	$X_3$	-1				
	$X_1$	-0.5				
27	$X_2$	0	1940.63	2389.37	32.4	44.81
	$X_3$	-1				
	$X_1$	-1				
28	$X_2$	0	1940.63	2389.37	14.2	44.81
	$X_3$	-1				
	$X_1$	1				

**Tabla 9. Resultados del modelo para COLOR de la prueba con PAX-16**

Variables	Condiciones			
	Para $X_1$	Para $X_2$	Para $X_3$	Para $X_4$
$X_1$ = dosis PAX-16 (mg/L)	1_2000	-1_1000	-1_5	1_30
$X_2$ = pH	0_1500		0_6	
$X_3$ = tiempo agitación (min)	0.5_1750	-0.5_1250	-1_10	
	0.25_1625	-0.25_1375		

No. Prueba	Variables	Condiciones	Color modelo (U Pt-Ce)	Color residual (U Pt-Ce)	% error	% eliminación teórica
1	$X_2$	-1	6871.58	95.62	-140.53	98.62
	$X_3$	1				
	$X_1$	-1				
2	$X_2$	-1	6468.88	498.12	24.71	92.85
	$X_3$	1				
	$X_1$	1				
3	$X_2$	0	6603.25	363.75		94.77
	$X_3$	1				
	$X_1$	-1				
4	$X_2$	0	6200.75	766.25		89.00
	$X_3$	1				
	$X_1$	0.5				
5	$X_2$	-1	6770.76	196.24		97.18
	$X_3$	1				
	$X_1$	0.5				
6	$X_2$	0	6502.63	464.37		93.33
	$X_3$	1				
	$X_1$	0.25				
7	$X_2$	-1	6720.44	246.56		96.46
	$X_3$	1				
	$X_1$	0.25				
8	$X_2$	0	6452.31	514.69		92.61
	$X_3$	1				
	$X_1$	0				
9	$X_2$	-1	6670.13	296.87		95.73
	$X_3$	1				
	$X_1$	0				
10	$X_2$	0	6402.00	565.00		91.89
	$X_3$	1				
	$X_1$	-0.25				
11	$X_2$	-1	6619.82	347.18		95.01
	$X_3$	1				
	$X_1$	-0.25				

No. Prueba	Variables	Condiciones	Color modelo (U Pt-Co)	Color residual (U Pt-Co)	% error	% clarificación teórica
12	$X_2$	0	6351.69	615.31		91.16
	$X_3$	1				
	$X_1$	-0.5				
13	$X_2$	-1	6569.51	397.49		94.29
	$X_3$	1				
	$X_1$	-0.5				
14	$X_2$	0	6301.38	665.62		90.44
	$X_3$	1				
	$X_1$	1				
15	$X_2$	-1	6718.88	248.12		96.43
	$X_3$	-1				
	$X_1$	-1				
16	$X_2$	-1	6621.38	345.62		95.03
	$X_3$	-1				
	$X_1$	1				
17	$X_2$	0	6450.75	516.25		92.59
	$X_3$	-1				
	$X_1$	0.5				
18	$X_2$	-1	6694.51	272.49		96.08
	$X_3$	-1				
	$X_1$	0.5				
19	$X_2$	0	6426.38	540.62		92.24
	$X_3$	-1				
	$X_1$	0.25				
20	$X_2$	-1	6682.52	284.68		95.91
	$X_3$	-1				
	$X_1$	0.25				
21	$X_2$	0	6414.19	552.81		92.06
	$X_3$	-1				
	$X_1$	0				
22	$X_2$	-1	6670.13	296.87		95.73
	$X_3$	-1				
	$X_1$	0				
23	$X_2$	0	6402.00	565.00		91.89
	$X_3$	-1				
	$X_1$	-0.25				
24	$X_2$	-1	6657.94	309.66		95.56
	$X_3$	-1				
	$X_1$	-0.25				
25	$X_2$	0	6369.81	597.19		91.42
	$X_3$	-1				
	$X_1$	-0.5				
26	$X_2$	-1	6645.75	321.24		95.38
	$X_3$	-1				
	$X_1$	-0.5				
27	$X_2$	0	6377.63	589.37	30.3	91.54
	$X_3$	-1				
	$X_1$	-1				
28	$X_2$	0	6353.25	613.75	2.0	91.19
	$X_3$	-1				
	$X_1$	1				

Tabla 10. Resultados del modelo para TURBIEDAD de la prueba con PAX-16

Variables	Condiciones		
	Para $X_1$	Para $X_2$	Para $X_3$
$X_1$ = dosis PAX-16 (mg/L)	1_2000	-1_1000	1_30
$X_2$ = pH	0_1500		-1_5
$X_3$ = tiempo agitación (min)	0_5_1750	-0_5_1250	0_6
	0_25_1615	-0_25_1375	-1_10

No. Prueba	Variables	Condiciones	Turbiedad modelo (NTU)	Turbiedad residual (NTU)	% error	% clarificación teórica
1	$X_2$	-1	45.18	17.12	5.95	72.52
	$X_3$	1				
	$X_1$	-1				
2	$X_2$	-1	37.84	24.46	4.12	60.73
	$X_3$	1				
	$X_1$	1				

No. Prueba	Variables	Condiciones	Turbiedad modelo (NTU)	Turbiedad residual (NTU)	% error	% eliminación teórico
3	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 1 -1	49.52	12.78		79.48
4	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 1 0.5	26.30	36.00		42.21
5	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	-1 1 0.5	43.35	18.95		69.53
6	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 1 0.25	43.71	18.59		70.16
7	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	-1 1 0.25	42.43	19.87		68.10
8	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 1 0	40.81	21.49		65.50
9	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	-1 1 0	41.51	20.79		66.62
10	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 1 -0.25	37.91	24.39		61.85
11	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	-1 1 -0.25	40.59	21.71		65.15
12	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 1 -0.5	35.01	27.29		56.19
13	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	-1 1 -0.5	39.67	22.63	15.5	63.67
14	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 1 1	32.11	30.19	42.5	51.51
15	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	-1 -1 -1	40.19	22.11		64.51
16	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	-1 -1 1	37.67	24.63		60.46
17	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 -1 0.5	44.96	17.34		72.16
18	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	-1 -1 0.5	39.56	22.74		63.49
19	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 -1 0.25	43.75	18.55		70.22
20	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	-1 -1 0.25	39.25	23.05		63.00
21	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 -1 0	43.14	19.16		69.24
22	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	-1 -1 0	38.93	23.37		62.48
23	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 -1 -0.25	42.53	19.77		68.26
24	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	-1 -1 -0.25	38.62	23.68		61.99
25	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 -1 -0.5	41.92	20.38		67.28
26	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	-1 -1 -0.5	38.30	24.00		61.47
27	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 -1 -1	41.31	20.99	62.1	66.30
28	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>1</sub>	0 -1 1	40.10	22.20	65.0	64.36

Los experimentos 13 y 14 resultaron ser los mejores en eliminación de DQO, color y turbiedad, debido a que al hacer el análisis de todos los resultados se notó que se obtenían valores muy parecidos aplicando dosis mayores a la manejada en estos dos experimentos, lo cual indica que no tiene caso aplicar una dosis de coagulante más allá de 1250 mg/L porque con ésta se obtienen buenos resultados, además que a los dos pH's en los cuales se trabajaron las pruebas no hay cambios significativos.