

01187



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA AMBIENTAL

**OZONACIÓN DE LIXIVIADOS ESTABILIZADOS DE RELLENOS
SANITARIOS PARA TRANSFORMAR MATERIA ORGÁNICA
RECALCITRANTE SOLUBLE**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA
P R E S E N T A :
M EN B. IGNACIO MONJE RAMÍREZ

DIRECTORA: DRA. MA. TERESA ORTA DE VELASQUEZ

MÉXICO, D.F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

52117
Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional

NOMBRE: Ignacio Menje

Ramírez

FECHA: 8/03/2004

FIRMA: [Firma manuscrita]

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

JURADO

Presidente: DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ
Primer Vocal: DRA. MA. TERESA ORTA LEDESMA
Segundo Vocal: DRA. TATIANA TIMOSHIMA LUKIANOVA DE POSZNIAK
Tercer Vocal: DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ
Secretario: DRA. BLANCA ELENA JIMÉNEZ CISNEROS
Primer Suplente: DR. THANGARASU PANDIYAN
Segundo Suplente: DRA. ROSA MA. RAMÍREZ ZAMORA

Ozonación de Lixiviados Estabilizados de Rellenos
Sanitarios para Transformar Materia Orgánica
Recalcitrante Soluble

Ignacio Monje Ramírez

Autor: Ignacio Monje Ramírez

Título: Ozonación de Lixiviado Estabilizados de Rellenos Sanitarios para Transformar Materia Orgánica Recalcitrante Soluble.

Año de publicación: 2004

Tesis de la Universidad Nacional Autónoma de México, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería (Ambiental).

Lugar de realización: Coordinación de Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería -UNAM. Este trabajo tuvo su origen con el Proyecto patrocinado Sustitución y Disminución de Consumo de Reactivos Químicos en la Planta de Tratamiento de Lixiviados de Bordo Poniente, realizado por II-UNAM para la DGSU DDF. Contrato No. SUC-7-CO3-1-002.

A mi hijo DIEGO y a mi esposa VIOLETA
por su amor, comprensión y paciencia.

A mi familia,
por su apoyo, cariño y confianza
DOLORES y CATARINO, mis padres
LILIA, JESÚS, AVELINA, JOEL, GENO, GUSTAVO,
MARIBEL, MA. ELENA y JOSÉ MANUEL, mis hermanos.

A mi abuelo EUSEBIO,
por todo su apoyo y sus sabios consejos.

A la memoria de mi abuelita IRENE,
por haber hecho realidad mis sueños profesionales,
este trabajo es fruto de su esfuerzo y cariño.

AGRADECIMIENTOS

Dra. Ma. Teresa Orta de Velásquez, directora de esta tesis, por su asesoría y por haber puesto a disposición los medios necesarios para la realización de este trabajo. De manera especial, agradezco la oportunidad que me dio para formar parte de su grupo de trabajo. Por su apoyo y confianza y, por ser parte importante del crecimiento académico que he tenido dentro del Instituto de Ingeniería.

Jurado de tesis, por aceptar juzgar este trabajo y por los comentarios valiosos que contribuyeron de manera importante en la elaboración del manuscrito.

Instituto de Ingeniería - UNAM, por permitirme ser parte del personal académico de la máxima casa de estudios del país y, por contribuir en mi desarrollo profesional.

Dirección Técnica de Desechos Sólidos (DGSU, DDF), por las facilidades que me dio para obtener muestras de lixiviados del Relleno Sanitario Bordo Poniente. De manera especial al *Ing. Conrado Sarmiento Bleicher*, Subdirector, por toda la ayuda brindada para el desarrollo de este trabajo.

Sr. Toumas Rine, Director de KEMWATER de México, S.A de C.V, por la donación de productos comerciales para la realización de esta investigación. De manera muy especial agradezco la información proporcionada y las atenciones a este trabajo.

Dra. Silke Cram Heydrich, Jefa de Laboratorio de análisis fisicoquímicos del Instituto de Geografía - UNAM, por su colaboración en la realización de los análisis por espectrofotometría infrarroja, en especial a los *Maestros Gerardo Martínez y Rutilio Ortiz*, por su asesoría.

Dra. Blanca Jiménez Cisneros y M en I. Alma Chávez, por su colaboración en la realización de los análisis de distribución de tamaño de partícula.

M en I. José Luis Martínez Palacios, por el apoyo recibido en la realización de los análisis de metales pesados. Por sus consejos y asesoría, pero sobre todo, por su valiosa amistad.

Dr. Simón González Martínez, Presidente del SACC del Área Ambiental, por su apoyo y especial atención en la realización de los trámites de titulación.

Dra. Rosa María Ramírez, por su asesoría técnica en los estudios de transferencia de masa.

Dr. Luís Torres Bustillo, por todo el apoyo recibido desde mi llegada al Instituto de Ingeniería - UNAM y por su valiosa amistad.

M en C. Isaura Yáñez Noguez, por el apoyo técnico en la separación de compuestos orgánicos por extracción en fase sólida e identificación por cromatografía de gases (GC-MS). Por compartir momentos especiales en el grupo de trabajo y muy especialmente por su compañía como compañera de cubículo.

Q.F.B Soledad Lucario, responsable de los laboratorios de Ingeniería Ambiental, por todo el apoyo brindado durante el desarrollo de esta tesis y, por su impecable labor de asistencia, técnica y administrativa, factor indispensable par la realización de este trabajo de investigación.

M en C. Adriana Palma Noguez, por su asesoría en el análisis y manejo estadístico de datos.

M en I. Óscar González Barceló, por el apoyo recibido como compañero de trabajo, por las experiencias compartidas como alumnos de Doctorado en Ingeniería (Ambiental).

USI, en especial a *Elizabeth Plata*, por su apoyo en la obtención de material bibliográfico.

Desireé Desargot, mi maestra de Inglés como mucho cariño

A todos los Becarios y Servicios Sociales que fueron un apoyo importante en la realización de este trabajo de tesis, *Raquel, Rosario, Antonio, Renata, Óscar, Leticia*.

Luís Arellano, por su valioso apoyo en el manejo de los sistemas de cómputo

Lupita, Marcela, Rosi, Rosevelia, Secretarias, por toda su ayuda.

A la sección de fotocopiado y encuadernado del Instituto de Ingeniería, en especial a *Gerardo Delgado, Silvestre Soto* por el apoyo brindado a este trabajo.

Agradezco a todos los que de alguna forma contribuyeron a la realización de este estudio.

RESUMEN

La materia orgánica de lixiviados estabilizados de rellenos sanitarios, está constituida principalmente por sustancias recalcitrantes de origen natural, como los ácidos húmicos, así como por compuestos de tipo sintético. De los métodos fisicoquímicos recomendados para su tratamiento, el ozono tiene la ventaja de oxidar estructuras orgánicas complejas a formas sencillas y biodegradables e incluso hasta CO_2 . Por tal razón, y a pesar de la salinidad del lixiviado (35 g/L), en este trabajo se consideró la ozonación como la alternativa de tratamiento para transformar materia orgánica soluble después de una etapa de coagulación.

Se demostró que durante la ozonación del lixiviado, la materia orgánica soluble formada por aminas, amidas, alcoholes y compuestos alifáticos entre otros constituyentes, es transformada por el ozono. Como resultado de la oxidación, los compuestos orgánicos sufren cambios en su estructura química que modifican sus propiedades para absorber la luz en las regiones UV. Vis e IR del espectro electromagnético. El lixiviado experimenta una fuerte decoloración, abatimiento de la demanda química de oxígeno y formación de subproductos biodegradables (ácidos carboxílicos y aldehídos).

En experimentos realizados en reactor semicontinuo de tanque agitado de 1L, el color del lixiviado pretratado por coagulación (~300 U Pt-Co) se elimina en los primeros 10-15 min de ozonación (0.3-0.5 mg O_3 /DQO). La DQO (1,058 mg/L) se reduce en 33% y la relación DBO_5/DQO incrementa en el orden de 5 veces su valor inicial, al término de 120 min de prueba (1.7 mg O_3 / mg DQO).

De la cinética de oxidación se concluye que la remoción del color del lixiviado con ozono, es un proceso rápido y efectivo, por el contrario, la oxidación de materia orgánica recalcitrante hasta CO_2 , está limitada por la baja reactividad de los compuestos recalcitrantes y por el alto consumo de ozono (~1,800 mg O_3/L). Las constantes de velocidad de remoción aparente para color y DQO, de acuerdo a una cinética de pseudoprimer orden, fueron respectivamente $k_{\text{Color}} = 0.135 \text{ min}^{-1}$ y $k_{\text{DQO}} = 0.0034 \text{ min}^{-1}$.

En las pruebas experimentales de transferencia de masa de ozono en lixiviados pretratados, se encontró que ésta depende principalmente de la velocidad superficial del gas (U_{SG}) y que se ve favorecida por la reacción química. Bajo las mejores condiciones de operación obtenidas en reactor continuo tubular de 2 L ($U_{\text{SG}} = 0.306 \text{ m/min}$ y $U_{\text{SL}} = 0.183 \text{ m/min}$) el valor de $k'_{\text{L}a}$ fue de 4.64 min^{-1} , un valor comparable a lo reportado para aguas residuales industriales. La transferencia de ozono es afectada por la reacción química por un factor de aceleración (E) de 12.

De acuerdo con las conclusiones de este trabajo, la ozonación puede considerarse una alternativa de tratamiento recomendable para transformar materia orgánica recalcitrante en lixiviados estabilizados con alta salinidad. Cuando se aplica como etapa de pulimento, acoplada a un proceso de coagulación, es posible tratar lixiviados con valores promedio en color de 7,400 U Pt-Co y DQO de 3,250 mg/L, con eficiencias de remoción de 100% y 68% respectivamente. El uso del ozono como agente oxidante en el tratamiento de este tipo de lixiviados, es un método competitivo especialmente si se aplica para remover color.

ABSTRACT

Sanitary landfill leachates organic matter is mainly composed by recalcitrant substances of natural origin as humic acids, as well as by synthetic compounds. From the suggested physicochemical methods for recalcitrant organic matter treatment, ozone has the advantage that it oxidizes complex organic structures into simple and biodegradable forms and even into CO₂. In this investigation, ozonation was considered as an alternative treatment to transform soluble organic matter after a coagulation stage, in spite of the salinity of the leachate (35g/L).

It was proved that the soluble organic matter, conformed by amines, amides, alcohols, and aliphatic compounds among other components, is transformed by ozone during the ozonation of leachate. As a result of the oxidation, the chemical structure of organic compounds changes, modifying their properties to absorb light in the UV, Vis and IR electromagnetic spectrum region. The leachate undergoes a strong discoloration, chemical oxygen demand decrease and biodegradable byproducts formation (carboxylic acid and aldehydes).

In experiments carried out in a 1L semi-continuous stirred reactor, the color of leachate pretreated by coagulation (300 Pt-Co unities) is eliminated within the first 10 to 15 min of ozonation (0.3-0.5 mg O₃/mg COD). The COD (1,058 mg/L) is reduced in 33% (1.7 mg O₃/mg COD), and the ratio BOD₅/COD is increased 5 fold its initial value after 120 min (1.7 mg O₃/ mg COD).

From the kinetic oxidation process, it was found that the leachate color removal is a fast and effective process. In contrast, recalcitrant organic matter oxidation into CO₂ is limited by the low reactivity of recalcitrant compounds and by the high consumption of ozone (~1,800 mg O₃/L). The color and COD removal rate constants, according to a pseudo first order kinetics, were respectively $k_{\text{Color}} = 0.135 \text{ min}^{-1}$ and $k_{\text{COD}} = 0.0034 \text{ min}^{-1}$.

It was proved, in the experimental ozone mass transfer tests with pretreated leachates, that mass transfer depends mainly on the superficial gas velocity (U_{SG}) and that it is favored by chemical reaction. Under the best conditions of operation obtained in a 2 L continuous tubular reactor ($U_{\text{SG}} = 0.306 \text{ m/min}$ y $U_{\text{SL}} = 0.183 \text{ m/min}$), the $k_{\text{L}}a$ value was 4.64 min^{-1} , comparable to that reported for industrial wastewaters. The ozone mass transfer in coagulated leachate is affected by the chemical reaction by an acceleration factor (E) of 12.

Ozonation can be considered as an alternative to treat recalcitrant organic matter of high salinity-sanitary landfill leachates. When ozone is applied as a polishing stage after a coagulation process, leachates with average color values of 7,400 Pt-Co unities and a COD of 3,250 mg/L, are likely to be treated with removal efficiencies of 100% and 68% for color and COD respectively. The use of ozone in the treatment of these types of leachates is a competitive method, especially if it is applied for color removal.

NOMENCLATURA

AF	ácidos fúlvicos
AH	ácidos húmicos
AOX	compuestos orgánicos alogenados absorbibles
ACA	adsorción en carbón activado
AGV	ácidos grasos volátiles
CA	carbón activado
CFR 40	código federal de regulación número 40
COT	carbono orgánico total (mg/L)
COD	carbono orgánico disuelto (mg/L)
CAP	carbón activado en polvo
DQO	demanda química de oxígeno, total (mg/L)
DBO ₅	demanda bioquímica de oxígeno, total (mg/L)
MF	microfiltración
PAO	procesos avanzados de oxidación
PCA	policloruro de aluminio
RSM	residuos sólidos municipales
SST	sólidos suspendidos totales
SDT	sólidos disueltos totales
SH	sustancias húmicas
$b_0 \dots b_{1,2,3}$	coeficientes
x_1, x_2, x_3	variables independientes
y_1, y_2, y_3, y_4	parámetros de respuesta
k_{color}	constante global de velocidad de remoción de color (min^{-1})
k_{DQO}	constante global de velocidad de remoción de DQO (min^{-1})
A, a	área interfacial (m^2)
A	área transversal de la columna
C[O ₃]	consumo de ozono (mg/L)
D[O ₃]	dosis de ozono aplicada en fase gas (mg O ₃ /L, mg O ₃ / mg DQO)
E	factor de aceleración
H_A, H_e	constante aparente de Henry (atm/fracción molar de ozono en el líquido)

k'_{La}	coeficiente volumétrico de transferencia de masa en presencia de reacción química (min^{-1})
k_{La}, k_{La}	coeficiente volumétrico de transferencia de masa (min^{-1})
k_G	coeficiente de transferencia de masa en la fase gas
k_L	coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida
K_G	coeficiente global de transferencia de masa en la fase gas
K_L	coeficiente global de transferencia de masa en la fase líquida
$N_A, [O_3]_T$	transferencia de masa por unidad de tiempo en la interfase gas-líquido (mg/min)
$[O_3]_G$	concentración de ozono en fase gas ($\text{mg/L}, \text{mol/m}^3$)
$C_G, [O_3]_{GE}$	concentración de ozono en fase gas a la entrada del reactor (mg/L)
$C_{Gi}, [O_3]_{GS}$	concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor (mg/L)
$C_L, [O_3]_L$	concentración de ozono en fase líquida (mg/L)
$C^*, [O_3]^*$	concentración de ozono en la interfase gas-líquido (mg/L)
$\overline{[O_3]^* - [O_3]_L}$	concentración promedio a lo largo de la columna (mg/L)
$pp[O_3]$	presión parcial (atm)
PT	presión total (atm)
Q_G	flujo de gas ozonado (L/min)
Q_L	flujo de líquido (L/min)
U_{SG}	velocidad superficial del gas (m/min)
U_{SL}	velocidad superficial del líquido (m/min)
$V_r,$	volumen de reactor ($\text{L} \cdot \text{m}^3$)
$V_L, \Delta V$	volumen de líquido
t	tiempo (min)
TRH	tiempo de retención hidráulica (min)

CONTENIDO

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
NOMENCLATURA	iii
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
1. INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS	7
OBJETIVOS	8
2. ANTECEDENTES	9
2.1 Formación y composición química de lixiviados de rellenos sanitarios	9
2.2 Composición de la materia orgánica recalcitrante	13
2.3 Métodos fisicoquímicos aplicados en el tratamiento de lixiviados	18
2.4 Oxidación química de lixiviados con ozono	22
2.5 Reactividad del ozono con compuestos orgánicos	25
2.6 Transferencia de masa del ozono en agua	29
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
3.1 Lixiviados empleados en el estudio	36
3.1.1 Fuente	36
3.1.2 Caracterización fisicoquímica	36
3.2 Caracterización e identificación de la materia orgánica recalcitrante	38
3.2.1 Demanda bioquímica de oxígeno	38
3.2.2 Distribución de tamaño de partículas	38
3.2.3 Identificación de la materia orgánica recalcitrante y subproductos de ozonación	38
3.3 Pretratamiento del lixiviado por coagulación	39
3.3.1 Acondicionamiento del lixiviado	39
3.3.2 Evaluación de coagulantes comerciales	40
3.3.3 Optimización del proceso de coagulación	40

3.4 Oxidación de lixiviados	42
3.4.1 Arreglo experimental del sistema de oxidación	42
3.4.2 Experimentos de oxidación en reactor semicontinuo de tanque agitado de 1 L	45
3.4.3 Experimentos de transferencia de masa en reactor tubular de 2 L, operación continua y a contracorriente.....	45
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1 Materia orgánica recalcitrante	51
4.1.1 Características fisicoquímicas generales del lixiviado	51
4.1.2 Distribución de tamaño de partícula	51
4.1.3 Absorción en el espectro de luz UV-Visible	53
4.2 Pretratamiento del lixiviado por coagulación	55
4.2.1 Efecto del acondicionamiento del lixiviado por acidificación- neutralización	55
4.2.2 Efecto del tipo de coagulante	60
4.2.3 Optimización del pretratamiento	61
4.2.4 Efecto de la coagulación sobre la materia orgánica recalcitrante	65
4.3 Transformación de materia orgánica recalcitrante soluble con ozono	68
4.3.1 Decoloración del lixiviado	68
4.3.2 Remoción de la materia orgánica recalcitrante soluble	71
4.3.3 Formación de productos biodegradables a partir de la oxidación de materia orgánica recalcitrante	76
4.3.4 Caracterización de grupos funcionales de subproductos	78
4.4 Cinética del proceso de oxidación	82
4.5 Transferencia de masa de ozono en lixiviados pretratados	84
4.5.1 Estimación del coeficiente volumétrico global de transferencia de masa	84
4.5.2 Requerimientos de transferencia de ozono para el proceso de oxidación	87
4.5.3 Dimensionamiento de una columna de burbujeo para el escalamiento del proceso de oxidación	89

4.6 Conformación del esquema final de tratamiento	92
4.6.1 Tren de tratamiento propuesto	92
4.6.2 Estimación de costos de tratamiento	95
4.6.3 Manejo y disposición final del lixiviado tratado	97
CONCLUSIONES	99
RECOMENDACIONES ESTUDIOS A FUTURO	103
BIBLIOGRAFÍA	105
ANEXOS	113

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1	Datos de generación de lixiviados en rellenos sanitarios	2
Tabla 1.2	Límites de descarga de lixiviados y aguas residuales tratadas	3
Tabla 2.1	Composición de lixiviados de acuerdo a la edad del relleno sanitario	12
Tabla 2.2	Contaminantes orgánicos identificados en lixiviados de rellenos sanitarios	16
Tabla 2.3	Compuestos orgánicos de lixiviados considerados prioritarios por sus características tóxicas	17
Tabla 2.4	Clasificación de lixiviados y eficiencia de procesos de tratamiento	18
Tabla 2.5	Métodos fisicoquímicos aplicados en el tratamiento de lixiviados estabilizados	19
Tabla 2.6	Estudios de la aplicación del ozono en el tratamiento de lixiviados	23
Tabla 2.7	Constantes específicas de velocidad para reacciones directas del ozono y compuestos orgánicos en agua a 20 °C	28
Tabla 2.8	Modelos teóricos de transferencia de masa en la fase líquida	30
Tabla 3.1	Parámetros fisicoquímicos y métodos analíticos	37
Tabla 3.2	Matriz del diseño de experimentos	41
Tabla 4.1	Características fisicoquímicas promedio del lixiviado (Lotes 1-4)	51
Tabla 4.2	Resultado del tratamiento con diferentes coagulantes comerciales	60
Tabla 4.3	Ecuaciones que describen la remoción de color y DQO	61
Tabla 4.4	Condiciones óptimas de operación para el proceso de coagulación previo acondicionamiento del lixiviado	64
Tabla 4.5	Remoción de materia orgánica recalcitrante por coagulación	65
Tabla 4.6	Lixiviados utilizados para evaluar el efecto del ozono en la remoción de color	68
Tabla 4.7	Valores experimentales de DQO y concentraciones de ozono durante la oxidación de lixiviados en reactor semicontinuo de tanque agitado de 1 L	72
Tabla 4.8	Remoción de DQO de lixiviados estabilizados por ozonación	74
Tabla 4.9	Remoción y transformación de materia orgánica recalcitrante por coagulación y oxidación con ozono	76
Tabla 4.10	Efecto del ozono sobre la materia orgánica recalcitrante de lixiviados de rellenos sanitarios	77
Tabla 4.11	Constantes de velocidad de remoción aparentes de materia orgánica con ozono en lixiviados de rellenos sanitarios estabilizados	83
Tabla 4.12	Valores experimentales de k'_{La}	85
Tabla 4.13	Valores de k'_{La} reportados en agua y agua residual	87

Tabla 4.14	Transferencia de masa de ozono en lixiviados	88
Tabla 4.15	Dimensiones de columna que garantizan los requerimientos de transferencia de masa para el tratamiento de lixiviados.	91
Tabla 4.16	Comparación de efluentes de tratamiento: Planta Bordo Poniente y esquema de tratamiento propuesto	95
Tabla 4.17	Estimación de costos de tratamiento de lixiviado	96
Tabla 4.18	Costo actual de tratamiento en la planta de lixiviados de Bordo Poniente	96
Tabla 4.19	Cuadro comparativo de la calidad del lixiviado tratado y los límites de contaminantes establecidos por las normas oficiales mexicanas para la descarga y reúso de aguas residuales	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Generación de lixiviados en rellenos sanitarios	9
Figura 2.2	Rutas de degradación de la materia orgánica biodegradable en rellenos sanitarios	10
Figura 2.3	Modelo propuesto para la estructura química de las sustancias húmicas	14
Figura 2.4	Grupos cromóforos responsables del color en las sustancias húmicas	15
Figura 2.5	Rutas de reacción del ozono y formación de oxidantes secundarios	25
Figura 2.6	Formación del ozónido primario a partir de una ciclo adición dipolar y posterior descomposición en medio acuoso	26
Figura 2.7	Ataque electrofílico a una estructura aromática activada por un grupo donador de electrones	27
Figura 2.8	Modelo de transferencia de masa de la doble capa de Lewis-Whitman	29
Figura 2.9	Esquemas de transferencia de masa en el tratamiento de agua y aguas residuales	33
Figura 3.1	Diagrama general de la metodología experimental utilizada en el estudio	35
Figura 3.2	Arreglo experimental del sistema de oxidación con reactor semicontinuo de tanque agitado de 1 L	43
Figura 3.3	Arreglo experimental del sistema de oxidación reactor continuo tipo tubular de 2 L	44
Figura 3.4	Desarrollo de una prueba de oxidación de lixiviados pretratados: experimento en reactor semicontinuo de tanque agitado de 1 L.	48
Figura 3.5	Transferencia de masa de ozono en lixiviados pretratados: experimento en reactor tubular de 2 L con operación continua y a contracorriente	49
Figura 4.1	Distribución de tamaño de partícula en lixiviado crudo	53
Figura 4.2	Espectro UV-Visible. (a) Lixiviado crudo. (b) Estándar comercial de ácidos húmicos	54
Figura 4.3	Espectro UV-Visible del lixiviado diluido (1:200) y estándar de ácidos húmicos (100 mg/L)	54
Figura 4.4	Comportamiento del pH durante el acondicionamiento del lixiviado	56
Figura 4.5	Efecto del control de la alcalinidad inicial en la coagulación del lixiviado	58
Figura 4.6	Modificaciones en el pH del lixiviado después de la aplicación del coagulante	59

Figura 4.7	Efecto del pH y la dosis de sulfato férrico en la remoción de DQO y color. Los graficas fueron construías con los datos obtenidos a partir de las ecuaciones polinomiales de primer orden que describen la remoción de cada uno de los parámetros (Ver anexo 1)	62
Figura 4.8	Efecto del pH y la dosis policloruro de aluminio en la remoción de DQO y color. Los graficas fueron construías con los datos obtenidos a partir de las ecuaciones polinomiales de primer orden que describen la remoción de cada uno de los parámetros (Ver anexo 1)	63
Figura 4.9	Remoción de partículas coloidales por coagulación	66
Figura 4.10	Espectro IR de la materia orgánica removida por coagulación (A) comparado con el de un estándar comercial de ácidos húmicos (B)	67
Figura 4.11	Decoloración de lixiviados de rellenos sanitarios con ozono. Lixiviados estabilizados salinos crudos y tratados (BP, BP1, BP2); lixiviados típicos, jóvenes y estabilizados (SF, FK)	69
Figura 4.12	Efecto del ozono sobre las propiedades de absorción lixiviado crudo en la región UV-Vis. t_0 , t_{10} , t_{20} ... t_{60} : tiempo de ozonación en min.	70
Figura 4.13	Efecto del pH en la remoción de materia recalcitrante con ozono a partir de lixiviados tratados por coagulación en reactor semicontinuo de tanque agitado de 1L	71
Figura 4.14	Remoción de materia recalcitrante con ozono en lixiviados pretratados por coagulación en reactor semicontinuo de tanque agitado de 1 L.	73
Figura 4.15	Curva de demanda de ozono de lixiviados pretratados por coagulación	75
Figura 4.16	Tasa de remoción de DQO vs. tasa de consumo de ozono en función del tiempo	74
Figura 4.17	Espectro UV del efluente de coagulación antes (EC) y durante la ozonación (ECO3) en reactor semicontinuo de tanque agitado de 1L, aplicando 49.2 mg O ₃ /L en fase gas durante 120 min.	78
Figura 4.18	Espectro UV de los efluentes de coagulación EC (a) y ozonación ECO3 (b) antes y después de la absorción en resinas XAD-4 y XAD-7HP	79
Figura 4.19	Espectros IR de fracciones orgánicas de lixiviados tratados obtenidas por extracción en fase sólida y recuperadas con diclorometano. Efluente de coagulación (A) y ozonación (B)	80
Figura 4.20	Curvas cinéticas de remoción de color y DQO durante la ozonación de lixiviados salinos pretratados en reactor semicontinuo de tanque agitado de 1 L	82
Figura 4.21	Absorción de ozono en lixiviados tratados por coagulación.	84

Figura 4.22	Efecto de la U_{SG} y la U_{SL} sobre la transferencia de masa del ozono	86
Figura 4.23	Relaciones de flujo y de velocidad superficial gas – líquido para la transferencia de masa	89
Figura 4.24	Procedimiento de cálculo de las dimensiones de la columna de burbujeo.	90
Figura 4.25	Tren de tratamiento propuesto para la remoción y transformación de materia orgánica de lixiviados de rellenos sanitarios salinos	93
Figura 4.25	Tren de tratamiento actual de la planta de lixiviados Bordo Poniente	94

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La generación y destino final de residuos sólidos municipales es un tema que ha ganado interés en los últimos años, ante el reto que representa su adecuado manejo y la protección del medio ambiente.

De acuerdo con datos estadísticos, tan sólo en el año de 1996 se tuvo una generación nacional de 32 millones de toneladas de residuos sólidos municipales con una producción *per capita* estimada de 0.9 kg/hab•día. Del 70% de los residuos recolectados (22.37 millones de toneladas) 64% fueron depositados en “*tiraderos a cielo abierto*” (lotes baldíos, barrancas, ríos, arroyos y otros cuerpos de agua etc.) y sólo un 26% se confinaron en sitios controlados de depósito y rellenos sanitarios municipales (Cortinas, 1999).

En el país existe una tendencia clara a adoptar al relleno sanitario como método de confinamiento de residuos sólidos municipales, y como una obra de ingeniería que se diseña para proteger el ambiente. Autoridades gubernamentales y empresas privadas se encuentran hoy en día construyendo y operando rellenos sanitarios. Actualmente, no se cuenta con un registro confiable del número de instalaciones que existen, debido a que muchos sitios de confinamiento que no cumplen con los criterios de diseño y operación de un relleno sanitario son clasificados como tales. Algunos ejemplos son los de Nuevo Laredo, Tamaulipas; Mérida, Yucatán; Puebla, Puebla (SETASA S.A. de CV); Querétaro, Querétaro; Tlalnepantla, Estado de México (Mexicana de Medio Ambiente S.A de CV); Monterrey, Nuevo León (SIMEPRODE) y Bordo Poniente en el Distrito Federal (DGSU).

En el ámbito internacional, el relleno sanitario es considerado un método eficiente, económico, poco contaminante y seguro para confinar residuos sólidos (Alkalay *et al.*, 1998). Sin embargo, la generación de grandes volúmenes de lixiviados en estos sitios, demanda la aplicación de tecnologías de tratamiento para su control, a fin de evitar los problemas operativos y ambientales que éstos ocasionan.

Los lixiviados de rellenos sanitarios son líquidos altamente contaminantes que contienen materiales orgánicos e inorgánicos en forma soluble, suspendida o miscible (CFR 40, Parte 258). En orden de magnitud pueden llegar a representar 100 veces más la contaminación orgánica (DQO y DBO₅) que está presente en un agua residual municipal. Cuando los rellenos sanitarios no reúnen los requisitos mínimos de diseño y operación, estos líquidos se convierten en una fuente potencial de contaminación para el agua subterránea.

La cantidad de lixiviados que se genera en un relleno sanitario es variable, depende en términos generales, de las condiciones climáticas de la zona así como de las dimensiones del área de confinamiento. Un relleno sanitario con un área superficial de 40 ha ($40 \times 10^4 \text{ m}^2$) puede llegar a producir 28×10^6 litros de lixiviados por año ($74.4 \text{ m}^3/\text{día}$) si la percolación neta de agua es similar a los 70 mm por año (Qasim y Chiang, 1994). Algunos datos de generación publicados en la literatura pueden dar una idea general del potencial que tienen los rellenos sanitarios para producir estos líquidos contaminantes (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Datos de generación de lixiviados en rellenos sanitarios

Relleno sanitario	Capacidad (ton RSM/año)	Área superficial (ha)	Producción de lixiviados ($\text{m}^3/\text{año}$)	Referencia
Satrod Landfill ⁽¹⁾	700,000	30	250,000	Baig <i>et al.</i> , 1999
Lapeyrouse-Fossat Landfill ⁽²⁾	120,000	20	12,500	Baig <i>et al.</i> , 1999
Pietramelina Landfill ⁽⁴⁾		40	43,800	Chianese <i>et al.</i> , 1999
Halifax Landfill ⁽⁵⁾	755,500		29,200	McBean <i>et al.</i> , 1995
Grows Landfill ⁽⁶⁾	292,000	20	19,800	McBean <i>et al.</i> , 1995
Hyde Park Landfill ⁽⁷⁾		6	12,000	McBean <i>et al.</i> , 1995
Fres Kills Landfill ⁽³⁾	6,205,000	978	2,000,000	Huang <i>et al.</i> , 1993

⁽¹⁾ Roche-la-Molière, Loire Valley (Francia); ⁽²⁾ Sur de Francia, ⁽³⁾ New York City (EU);

⁽⁴⁾ Perugia (Italia); ⁽⁵⁾ Nueva Escocia (Escocia); ⁽⁶⁾ Pensylvania (EU); ⁽⁷⁾ New York (EU).

La composición química del lixiviado cambia durante la degradación de los residuos sólidos biodegradables. Conforme éstos se estabilizan, los compuestos biodegradables disminuyen progresivamente, de tal forma que en los rellenos sanitarios es posible encontrar lixiviados biodegradables o “jóvenes” ($\text{DBO}_5/\text{DQO} > 0.3$), lixiviados maduros ($\text{DBO}_5/\text{DQO} 0.1 - 0.3$) o lixiviados estabilizados denominados también “viejos” ($\text{DBO}_5/\text{DQO} < 0.1$) (Artiola-Fortuny y Fuller, 1982; Amokrane *et al.*, 1997; Baig *et al.*, 1999). Un lixiviado estabilizado puede permanecer estable por décadas manteniendo concentraciones de materia orgánica recalcitrante del orden de miles de mg/L, lo que dificulta y condiciona su destino final en el ambiente.

Países como Alemania y Francia cuentan con estándares para la descarga de lixiviados de rellenos sanitarios a corrientes de agua superficiales. Los límites de concentración de contaminantes permitidos son más estrictos que lo establecido en México para la descarga de aguas residuales tratadas (Tabla 1.2). Existe un proyecto de norma (proyecto de norma NOM-084-ECOL-1997 que establece los requisitos para el diseño, construcción, operación y monitoreo de un relleno sanitario) en el que se está considerando la instalación de sistemas de captación, extracción y monitoreo de lixiviados en rellenos sanitarios. De acuerdo con este proyecto, los lixiviados no deben ser descargados en forma directa en sistemas colectores de aguas residuales, aunque, no indica cuales serían los criterios para su manejo, tratamiento y destino final.

Tabla 1.2 Límites de descarga de lixiviados y aguas residuales tratadas

Parámetro (mg/L)	Alemania ⁽¹⁾	Francia ⁽²⁾		México ⁽³⁾
DQO	200	< 150	150	
DBO ₅	20	≤40	50	30 - 200
N-NH ₄	50	< 10	10	
AOX	0.5			
Fenoles		< 0.10		
CN ⁻		< 0.10		
SST	20		30	40 - 200
Hg	0.10	< 0.05		0.005 - 0.02
Cd	0.10	< 0.20	0.1	0.1- 0.4
Cr	0.50	< 0.10		0.5 - 1.5
Ni	0.50		1	2.0 - 4
Pb	0.50	< 1	1	0.2 - 1
Cu	0.50		1	5 - 6
Zn	2.0		1	10 - 20
Color		++		

++ No debe causar cambios de color en la fuente receptora

⁽¹⁾ Requerimientos para descargar a ríos (Steensen, 1997)

⁽²⁾ Requerimiento para descarga a ríos (Bigot *et al.*, 1994; Amokrane *et al.*, 1997)

⁽³⁾ Límites de descarga ríos, uso en riego agrícola, uso público urbano, protección de la vida acuática (NOM-001-ECOL-1996).

El control y tratamiento de lixiviados en México es tan reciente como la práctica misma del relleno sanitario. En la mayoría de los casos se emplean lagunas de evaporación como único método de control (Orta *et al.*, 1999; Johannessen y Boyer, 1999).

Bordo Poniente es uno de los pocos rellenos sanitarios que cuenta con una planta de tratamiento de lixiviados en el sitio, además de la evaporación. La planta consta de dos módulos que operan en forma paralela con gasto de 1.5 L/s respectivamente y actualmente se alimenta con los lixiviados de las etapas I y II de relleno sanitario. El tratamiento consiste en la aplicación de una combinación de métodos fisicoquímicos: acidificación, neutralización, coagulación, oxidación química y filtración en arena. La remoción de materia orgánica es baja (de 40 a 60% como DQO) y el costo de tratamiento elevado (\$12.9 USD/m³ de lixiviado) por el alto consumo de reactivos químicos.

Bordo Poniente es el relleno sanitario más grande en su tipo con 1999 ha de extensión y opera desde el año de 1985. Se ubica en la zona Federal del exlago de Texcoco y actualmente recibe el total de los residuos sólidos que genera la Ciudad de México (11,500 ton / día). Las dos primeras etapas (I y II, 155 ha de área superficial) fueron clausuradas en 1991 y producen dependiendo de la estación del año, entre 180 y 500 m³/d de lixiviados estabilizados (DQO 5,000 mg/L; DBO₅/DQO 0.006). Aunado a las características recalcitrantes de la materia orgánica, los lixiviados presentan un alto grado de salinidad (30-35 g NaCl/L) producto de la incorporación de agua freática salina de la zona, lo que hace aún más difícil el tratamiento. Los lixiviados de tercer etapa (105 ha de área superficial) presentan problemas similares de salinidad.

De acuerdo con el registro de datos históricos de caracterización fisicoquímica (DGSU, 1997), los lixiviados han experimentado un proceso de estabilización normal a pesar de los altos niveles de salinidad. Esto significa que los microorganismos responsables de estabilizar los residuos sólidos biodegradables, se han adaptado a las condiciones de salinidad que prevalecen en los lixiviados.

En general, una de las limitantes que se tienen para el tratamiento de lixiviados estabilizados, es su alto contenido en materia orgánica recalcitrante, el cual demanda la aplicación de tecnologías avanzadas para su control; adsorción en carbón activado, intercambio iónico, oxidación química y ósmosis inversa. Algunos autores indican que >60% del COT de esta materia orgánica está constituido por sustancias húmicas (SH), principalmente ácidos húmicos (Artiola-Fortuny y Fuller, 1982). La fracción remanente, la componen en su mayoría, compuestos sintéticos derivados de productos de uso industrial y doméstico. Compuestos alifáticos, aromáticos, fenólicos, alicíclicos (ácidos, neutros, alquilos, nitrogenados y halogenados) y ésteres de fosfatos, se encuentran dentro de las estructuras orgánicas que frecuentemente son detectadas (Öman y Hynning, 1993). Las

SH forman parte de la materia orgánica natural, son estructuras complejas de ácidos orgánicos polimerizados, ácidos carboxílicos y carbohidratos (Langlais *et al.*, 1991). Como tal no representan un riesgo toxicológico para los seres vivos y pueden ser removidas mediante un simple proceso de coagulación (O'Melia *et al.*, 1999). Por el contrario, los compuestos sintéticos son tóxicos y requieren de tratamientos avanzados.

La oxidación química es un método que se recomienda para tratar lixiviados estabilizados, al igual que la coagulación, la adsorción en carbón activado y la ósmosis inversa (Amokrane *et al.*, 1997). Una ventaja importante que tienen oxidantes químicos como O_3 , H_2O_2 y permanganato, es la capacidad para oxidar y transformar compuestos recalcitrantes en productos biodegradables o en CO_2 , lo cual se ha demostrado a través del incremento de la relación DBO_5/DQO y la remoción de DQO en las aguas tratadas.

El ozono (O_3) es el oxidante más fuertes y versátil que se tiene para el tratamiento de aguas residuales complejas. En el caso de lixiviados ha sido aplicado bajo diferentes esquemas de tratamiento para reducir la concentración de materia orgánica e incrementar la biodegradabilidad (Huang *et al.*, 1993; Bigot *et al.*, 1994; Imai *et al.*, 1998; Welander *et al.*, 1998; Beaman *et al.*, 1998). Como única etapa, la ozonación resulta poco efectiva, se requieren dosis elevadas y tiempos prolongados de reacción. Cuando se combina con otros métodos, mejora sustancialmente en términos globales la eficiencia de tratamiento. En países como Francia y Alemania, la aplicación del ozono en procesos de oxidación avanzada (PAOs), ha sido estudiada para reducir la concentración de compuestos orgánicos en lixiviados tratados, a niveles que permitan su descarga a corrientes superficiales (Bigot *et al.*, 1994; Steensen, 1997).

En este trabajo la oxidación química con ozono está enfocada a transformar materia orgánica recalcitrante soluble presente en un lixiviado estabilizado con alta salinidad. La ozonación considera una etapa de pretratamiento por coagulación para hacer más selectiva la oxidación de los compuestos recalcitrantes. La caracterización de la materia orgánica recalcitrante y la identificación de subproductos que se generan en el proceso de oxidación, son parte importante de esta investigación. La cinética de remoción de compuestos recalcitrantes y la transferencia de masa del ozono en lixiviados, son aspectos que no han sido abordados en los estudios hasta la fecha publicados y, que en este trabajo fueron claves para establecer las condiciones de oxidación, la capacidad y las limitaciones que tiene el ozono en el tratamiento de este tipo de corrientes contaminantes.

El capítulo dos de este documento, contiene información relacionada con la composición química de un lixiviado de relleno sanitario, los cambios que experimenta la fracción orgánica durante la estabilización de los residuos sólidos y la presencia de materia

orgánica recalcitrante. También contiene una revisión de los métodos fisicoquímicos que han sido aplicados en el tratamiento de lixiviados, incluyendo la oxidación química con ozono.

En el tercer capítulo se describe la metodología y los procedimientos analíticos que se utilizaron como parte de la estrategia experimental. En cuarto se presentan y discuten los resultados más relevantes obtenidos en este estudio y se comparan con lo publicado por otros autores. Finalmente, se dan las conclusiones del trabajo de investigación respecto a la hipótesis, objetivos planteados en el estudio.

HIPÓTESIS

Partiendo de la premisa que el ozono es un oxidante muy fuerte capaz de oxidar compuestos orgánicos recalcitrantes en matrices complejas, en este trabajo se plantea la siguiente hipótesis:

La materia orgánica recalcitrante soluble, contenida en una matriz salina de lixiviados de relleno sanitarios estabilizados, puede ser transformada con ozono a formas simples y biodegradables o bien la eliminará mediante la oxidación total hasta CO₂.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar la oxidación de materia orgánica recalcitrante soluble con ozono en el diseño de un esquema de tratamiento para lixiviados estabilizados de rellenos sanitarios que presentan alta salinidad.

Objetivos particulares

1. Investigar la composición química de la materia orgánica recalcitrante y subproductos de ozonación, a través de las características fisicoquímicas y el análisis de grupos funcionales de compuestos orgánicos por espectroscopía UV-Visible y espectrofotometría de infrarrojo (IR).
2. Aplicar la coagulación en una etapa previa a la oxidación con ozono eliminando materia orgánica recalcitrante coloidal de los lixiviados mediante sales de hierro y aluminio como coagulantes.
3. Evaluar la transformación de la materia orgánica recalcitrante mediante pruebas de oxidación con ozono en un reactor semicontinuo de tanque agitado.
4. Analizar la cinética del proceso de oxidación de la materia orgánica recalcitrante en un reactor semicontinuo de tanque agitado.
5. Estimar experimentalmente el coeficiente volumétrico de transferencia de masa global del ozono en un reactor tubular con operación continua y a contra corriente.
6. Dimensionar una columna de burbujeo para el tratamiento de lixiviados considerando la cinética de remoción de materia orgánica y la transferencia de masa del ozono.
7. Proponer un esquema de tratamiento para el control de la materia orgánica recalcitrante de lixiviados estabilizados salinos.

2. ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

2.1 Formación y composición química de lixiviados de rellenos sanitarios

En los rellenos sanitarios los lixiviados se forman principalmente por filtración de agua pluvial y por la humedad que generan los residuos sólidos. Como lo muestra el esquema de la Figura 2.1, durante la infiltración de agua pluvial, la interacción agua-residuo sólido forma una mezcla compleja de materiales orgánicos e inorgánicos, microorganismos y sólidos suspendidos en medio acuoso (Harris y Gaspar, 1984). La carga de contaminantes es superior a la de un agua residual municipal y a la de muchos desechos industriales.

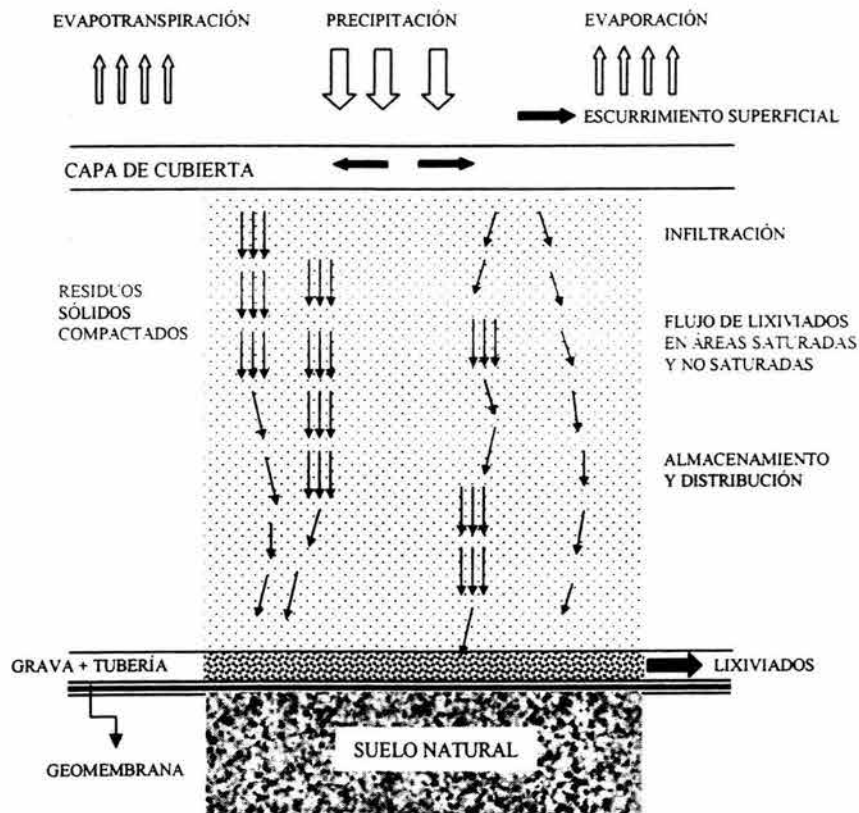


Figura 2.1 Generación de lixiviados en rellenos sanitarios. (Fuente: Lema *et al.*, 1988).

La generación de lixiviados es variable y depende de factores ambientales (precipitación pluvial, grado de infiltración y evaporación de agua, temperatura), de las características de los residuos sólidos (tipo y contenido de humedad inicial), del diseño y la operación del relleno sanitario.

La composición química de un lixiviado es variable, se encuentra estrechamente relacionada con la edad del relleno sanitario y con el grado de estabilización de los residuos sólidos. Durante las diferentes etapas de degradación de la materia orgánica biodegradable (Figura 2.2), los constituyentes de los lixiviados experimentan cambios biológicos, químicos y cambios físicos, los cuales modifican constantemente su composición química. La estabilización de residuos sólidos y lixiviados ocurre en forma paralela en tres etapas (Qasim y Chiang, 1994).

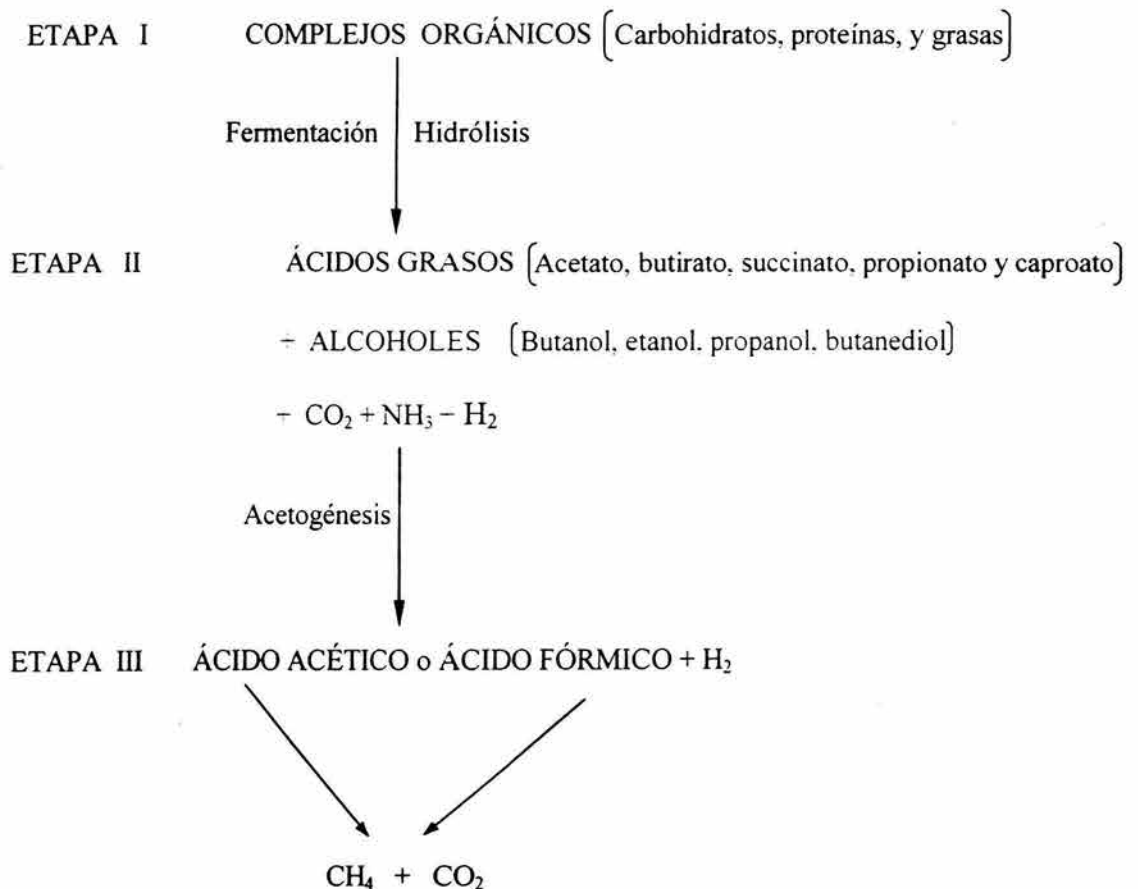


Figura 2.2 Rutas de degradación de la materia orgánica biodegradable en rellenos sanitarios (Fuente: Harris y Gaspar, 1984).

La etapa I es de tipo aerobio y de corta duración, particularmente por limitaciones de oxígeno y alta demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅). En esta etapa se registran incrementos de temperatura en los rellenos sanitarios, los lixiviados que se generan disuelven altas concentraciones de sales, como el NaCl, entre otras.

A medida que el oxígeno se agota, los residuos sólidos entran a una segunda etapa de estabilización (primera fase anaerobia de descomposición) en donde microorganismos anaerobios facultativos producen cantidades importantes de ácidos grasos volátiles (AGV: acético, propiónico, butírico, etc.), alcoholes, NH₃ y CO₂. El pH de los lixiviados disminuye, entre 4 y 5, y favorece la solubilización de materiales inorgánicos que incrementan la fuerza iónica en el lixiviado. Los ácidos grasos volátiles (AGV) contribuyen a las altas concentraciones de demanda química de oxígeno (DQO) que se detectan en los lixiviados.

En la tercera etapa, los residuos entran en una segunda fase de degradación anaerobia. Los AGV y la materia orgánica presente son transformados a metano y CO₂ por bacterias metanogénicas estrictamente anaerobias que trabajan a pH neutros (6.6-7.3). Los AGV disminuyen drásticamente en el lixiviado y el pH empieza a incrementarse favoreciendo la producción de metano. A pH cercanos a la neutralidad pocos materiales inorgánicos pueden solubilizarse, por lo que la conductividad tiende a disminuir. Algunos materiales continúan el proceso de solubilización, pero, conforme el tiempo transcurre los lixiviados son cada vez más estables y los cambios en la composición química son menos significativos.

En la Tabla 2.1 se muestra la evolución de algunos parámetros fisicoquímicos con respecto a la edad del relleno sanitario.

De acuerdo con la edad y el grado de estabilización los lixiviados se pueden clasificar en tres grupos principales: (a) lixiviados jóvenes o biodegradables (< de 5 años, DBO/DQO > 0.3), (b) lixiviados maduros (5 – 10 años, DBO/DQO 0.1 – 0.3), y (c) lixiviados viejos o estabilizados (> 10 años, DBO/DQO <0.1) (Artiola-Fortuny y Fuller, 1982; Amokrane *et al.*, 1997; Baig *et al.*, 1999).

Aun después de varias décadas, los lixiviados estabilizados pueden permanecer estables sin sufrir cambios significativos en su composición química, manteniendo concentraciones elevadas de materia orgánica del orden de miles de mg/L. Sin duda representan el reto más importante en lo que a tratamiento de lixiviados se refiere.

Tabla 2.1 Composición de lixiviados de acuerdo a la edad del relleno sanitario

Parámetro*	Edad del relleno sanitario		
	1 año	5 años	16 años
⁽⁺⁾ pH	5.2 - 6.4	6.3	
Alcalinidad (CaCO ₃)	800 - 4,000	5,810	2.250
⁽⁺⁺⁾ Conductividad	600 - 9,000		
Dureza (CaCO ₃)	3,500 - 5,000	2,200	540
SDT	10,000 - 14,000	6,794	1,200
SST	100 - 700		
DBO	7,500 - 28,000	4,000	80
DQO	10,000 - 40,000	8,000	400
N-NH ₄	56 - 482		
N-NO ₃	0.2 - 0.8	0.5	1.6
Fósforo total	25 - 35	12	8
Ortofosfatos	23 - 33		
Sulfatos	400 - 650	2	2
Calcio	900 - 1,700	308	109
Cloruros	600 - 800	1,330	70
Potasio	295 - 310	610	39
Sodio	450 - 500	810	34
Cadmio		<0.05	<0.05
Cobre		<0.5	<0.5
Hierro	210 - 325	6.3	0.6
Manganeso	75 - 125	0.06	0.06
Plomo		1.0	1.0
Zinc	10 - 30	0.4	0.1

* Todos los valores están en mg/L excepto la conductividad específica, como microhoms/cm y el pH como unidades de pH (Fuente: Qasim y Chiang, 1994).

2.2 Composición de la materia orgánica recalcitrante

En el ambiente algunos compuestos orgánicos se acumulan debido a sus propiedades recalcitrantes que evitan que éstos sean transformados por procesos naturales. Algunos son de origen natural y la mayoría de origen sintético, los cuales van en constante aumento. Estos compuestos pueden afectar la microflora acuática o acumularse en tejidos de organismos superiores, otros tienen efectos carcinogénicos o mutagénicos (Alexander, 1973). En general, afectan la calidad de fuentes de agua de abastecimiento y los métodos de tratamiento para su control resultan muy costosos.

Los lixiviados estabilizados son fuente importante de materia orgánica recalcitrante. El 60% del carbono orgánico total (COT) corresponde a estructuras de alto peso molecular (500 a 10,000 UMA) como las sustancias húmicas (principalmente ácidos húmicos), ligninas y derivados de celulosa (Chian y DeWalle, 1997; Artiola-Fortuny y Fuller, 1982).

Las sustancias húmicas (SH) son una mezcla de compuestos orgánicos que se encuentran en la naturaleza. Tiene un papel importante tanto en la química de compuestos contaminantes como en la biogeoquímica de aguas y de suelos. Una característica única de estas sustancias es su heterogeneidad en términos de composición elemental, funcionalidad química y distribución de peso molecular, debido a que su origen puede ser cualquier material orgánico incluyendo plantas, restos de animales, microfauna, desechos biológicos, etc. Estas estructuras complejas se pueden formar por "elutriación" de suelos o por reacciones microbiológicas, químicas y fotoquímicas. Las reacciones microbiológicas incluyen la descomposición de residuos animales o vegetales mediante procesos complejos produciendo moléculas sencillas las cuales son posteriormente utilizadas para la síntesis de estructuras específicas de alto peso molecular (Rebhum y Manka, 1971).

Los ácidos húmicos (AH) y fúlvicos (AF) constituyen las unidades básicas de las SH. Los primeros son insolubles en agua bajo condiciones ácidas ($\text{pH} < 2$), tienen un color que va de marrón oscuro a negro y son el principal componente extractable en soluciones ácidas. Los fúlvicos, en cambio son solubles bajo cualquier condición de pH, poseen un color amarillo-marrón y amarillo claro. La diferencia entre ambas unidades radica en el contenido de carbono y oxígeno, grado de acidez y de polimerización. Los AF son de menor peso molecular debido a que en su estructura el contenido de oxígeno es mayor con respecto al de carbono y contienen un mayor número de grupos funcionales de naturaleza ácida ($-\text{COOH}$, particularmente).

Los AH son macromoléculas aromáticas complejas que contienen aminoácidos, amino azúcares, péptidos y compuestos alifáticos unidos a estructuras aromáticas. Contienen grupos OH, fenoles, quinonas, nitrógeno y oxígeno como puentes de enlace. y grupos carboxílicos asociados a los anillos aromáticos. Los AF están conformados por estructuras aromáticas y alifáticas, sustituidas por grupos funcionales con alto contenido de oxígeno. En la Figura 2.3 se presentan las estructuras hipotéticas propuestas para dichas sustancias húmicas.

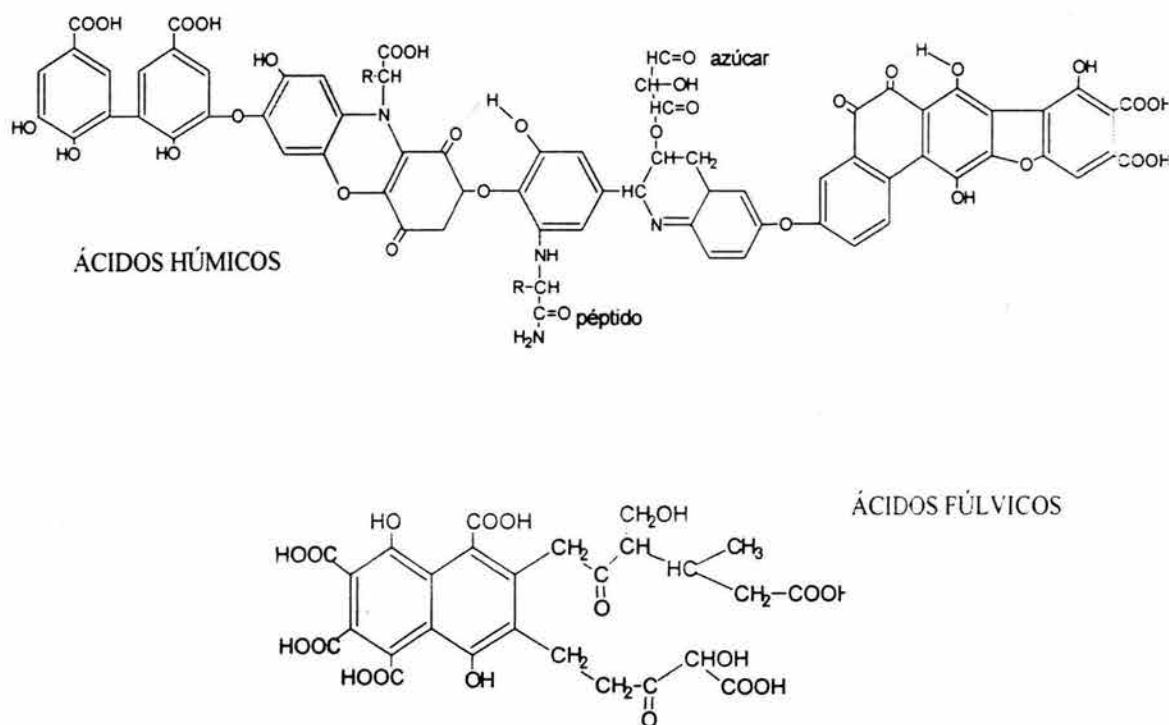


Figura 2.3 Modelos propuesto para la estructura química de las sustancias húmicas. (Fuente: Stevenson, 1982).

El color oscuro de las sustancias húmicas se atribuye a la combinación de diversos tipos de estructuras que contienen grupos cromóforos; algunos de los más comunes se presentan en la Figura 2.4.

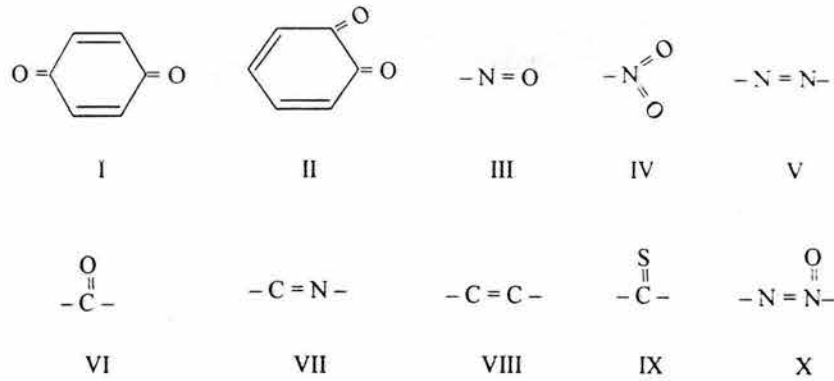
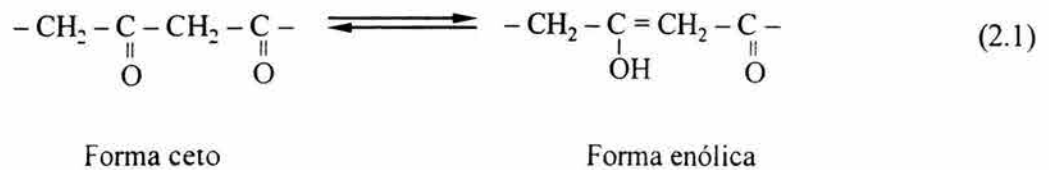


Figura 2.4 Grupos cromóforos responsables del color en las sustancias húmicas.
(Fuente: Stevenson, 1982).

Se cree que el color de las sustancias húmicas se produce por la conjugación de estructuras tipo quinonas (I y II) y grupos cetónicos C = O (2.1):



Estudios recientes sugieren que las SH pueden estar involucradas en el flujo de carbono y de electrones en ambientes anaerobios, por lo que, éstas pueden jugar un papel importante en la transformación y remoción de contaminantes (Kang *et al.*, 2002). Dado su origen natural, el potencial de contaminación que tienen en el ambiente es mínimo y pueden ser removidas por coagulación a partir de ambientes acuáticos (O'Melia *et al.*, 1999).

Otra fracción importante de materia orgánica recalcitrante la componen todos aquellos materiales sintéticos de uso industrial y doméstico. Por ejemplo, productos farmacéuticos, cosméticos, plaguicidas, insecticidas, desinfectantes, colorantes, barnices, lacas, lubricantes y aceites, plásticos, resinas, solventes, pulidores, etc. (Tabla 2.2). Alkalay *et al.*, (1998) publicaron una relación de compuestos detectados en lixiviados los cuales son considerados prioritarios por sus propiedades toxicológicas (Tabla 2.3).

Tabla 2.2 Contaminantes orgánicos identificados en lixiviados de rellenos sanitarios

Tipo	Compuestos	Origen posible
Aromáticos no clorados	Naftaleno, 1-metil naftaleno 2-metil naftaleno Fenantreno	B, C, D, E, G. Asfalto, alquitrán. creosota
Aromáticos clorados	1,2-diclorobenceno 1,4-diclorobenceno	A, B, C, G, F
Aromáticos nitrogenados	Difenil amina	A, B, C, D
Ácidos aromáticos	Ácido benzoico, Ácido fenil acético	A B, C, D, H, creosota, degradación de lignina
Aromáticos neutros	N-N-dimetil-3- metilbencenamida N- <i>n</i> - butilbencensulfonamida	B
Esteres de fosfato	Tri- <i>n</i> -butilfosfato	C, D, H
Esteres de ftalatos	Dietil ftalato Butil bencil ftalato	A, B, C, D, H, tinta
Compuestos fenólicos	Fenol <i>m/p</i> -cresol, <i>o</i> -cresol <i>p</i> -nonil fenol 2-isopropilfenol 2,4-dimetilfenol 4-cloro- <i>o</i> -cresol,	A, B, C, D, E, G, H, surfactantes lignina, surfactantes, creosota
Ácidos alifáticos	Ácido hexanóico 2- etil ácido hexanóico Ácido hexadecanóico Ácido octadecanóico	A, E, hidrólisis de ftalatos detergentes, grasas naturales y aceites, creosota
Alifáticos neutros	Trietil fosfato Tris (2-cloroetil) fosfato	A, D, E, F, creosota

A: farmacéuticos, cosméticos, B: plaguicidas, desinfectantes, alimentos, textiles, conservadores; C: colorantes, barnices, lacas; D: plásticos, resinas, ceras para pulir; E: aceites de motor y otros, lubricantes; F: pulidores; G: solventes; H: plastificantes. (Fuente: Öman y Hynning, 1993)

Tabla 2.3 Compuestos orgánicos de lixiviados considerados prioritarios por sus características tóxicas.

Contaminante	Concentración ≤ (mg/L)	Contaminante	Concentración ≤ (mg/L)
Ácido galactónico	200	Dimetil ftalato	200
Ácido gálico	4000	Dimetilfenol	200
Aftalato	200	Dinitrofenol	100
Benceno	0.61 – 3.8	Etil benceno	0.27 – 2.2
Bis(2-cloroetil) éter	27	Fenol	12.5 – 300
Clorobenceno	4.62	Metil clorofenol	200
Cloruro de metileno	17	Metil dinitrofenol	100
2-clorofenol	200	Metilisobutilcetona	2.0
Dibromoetano	0.19	2,4-nitrofenol	200
Dicloroetano	0.18 – 34	Pirrogalol	1000
Diclorobenceno	0.52	Tricloroetano	0.49
Dicloroetileno	0.15 – 7.70	Tricloroetileno	0.15 – 7.70
Dibutil ftalato	200	Tetracloroetileno	0.59
Dietilhexilftalato	200	Tolueno	0.55 – 41
Dietil ftalato	200	Xileno	3.30

Fuente: Alkalay *et al.*, (1998).

2.3 Métodos fisicoquímicos aplicados en el tratamiento de lixiviados

En el tratamiento de lixiviados se aplican las tecnologías convencionales utilizadas para aguas residuales (métodos biológicos, físicos y químicos) y tecnologías avanzadas. Al igual que en aguas residuales, los procesos biológicos en la mayoría de las veces son la alternativa técnica y económica más recomendable para remover la materia orgánica biodegradable de lixiviados jóvenes ($DBO_5/DQO > 0.3$). Conforme los lixiviados estabilizan, los procesos biológicos son menos eficientes (Tabla 2.4). Los métodos fisicoquímicos son particularmente eficientes en lixiviados estabilizados con bajo contenido en carbono orgánico biodegradable. La selección del método de tratamiento depende del destino final del lixiviado, de los requerimientos normativos y de los costos.

Qasim y Chiang, (1994) presentan una recopilación de resultados de estudios obtenidos con diferentes métodos fisicoquímicos (Tabla 2.5). La capacidad de los procesos para remover materia orgánica de mayor a menor eficiencia es: ósmosis inversa < adsorción en carbón activado < oxidación química < precipitación química. En gran medida la eficiencia de cada uno de estos métodos de tratamiento depende del contenido inicial de materia orgánica. Algunos son más eficientes como etapas de pulimento, como es el caso de la ósmosis inversa, la adsorción en carbón activado y la oxidación química.

Tabla 2.4 Clasificación de lixiviados y eficiencia de procesos de tratamiento

Edad del RSM Tipo de lixiviado	< 5 años (joven) I (biodegradable)	5 –10 años (medio) II (intermedio)	> 10 años (viejo) III (estabilizado)
Parámetro			
pH	< 6.5	6.5 – 7.5	> 7.5
DQO (g/L)	> 10	< 10	< 5
DQO/COT	< 2.7	2.0 – 2.7	> 2.0
DBO_5/DQO	> 0.3	0.1 – 0.3	< 0.1
AGV (% COT)	70 – 90	20 – 30	< 5
SH (% COT)	---	---	> 60
Tratamiento		Eficiencia	
Biológico	Buena	Favorable	Pobre
Precipitación química	Favorable – pobre	Favorable	Pobre
Oxidación química	Favorable – pobre	Favorable	Buena
Carbón activado	Favorable – pobre	Buena – favorable	Buena
Coagulación	Favorable – pobre	Buena – favorable	Buena
Ósmosis inversa	Favorable	Buena	Buena

Fuente: Amokrane *et al.*, (1997).

Tabla 2.5 Métodos fisicoquímicos aplicados en el tratamiento de lixiviados estabilizados.

Proceso de tratamiento	DQO inicial (mg/L)	DBO/DQO inicial	DQO/CO _T inicial	Sistema de tratamiento	Remoción de DQO %	Dosis	
<i>Precipitación química</i>	14,900	0.45	3.45	Ca (OH) ₂	13	2,760 mg/L	
	9,100	0.75	-	FeCl ₃	16	1,000 mg/L	
	9,100	0.75	-	Al ₂ (SO ₄) ₃	5	1,000 mg/L	
	10,800	0.74	-	Ca (OH) ₂	4	1,840 mg/L	
	558	0.27	-	Digestión anaerobia + Ca (OH) ₂	8	2,700 mg/L	
	4,800	0.66	2.73	Al ₂ (SO ₄) ₃ + Ca (OH) ₂	40	2,250 y 800 mg/L	
	3,400	0.81	-	Ca (OH) ₂	0	1,000 mg/L	
	1,240	0.66	2.78	Ca (OH) ₂ + aireación	8	210 ml sol. saturada	
	1,234	0.68	2.88	Al ₂ (SO ₄) ₃ + aireación	11	180 mg/L	
	2,000	0.36	-	Al ₂ (SO ₄) ₃	31	2,700 mg/L	
	2,820	0.65	2.89	Ca (OH) ₂	26	450 mg/L	
	2,000	-	0.10	Al ₂ (SO ₄) ₃ + polímero catiónico	40	200 mg/L Al ₂ (SO ₄) ₃ , 330 mg/L de polímero	
	<i>Adsorción en carbón activado e Intercambio iónico</i>	4,920	0.75	-	CA, proceso por lote	34	16,000 mg/L
		7,213	0.75	-	CA, en columna	59	45 min. TRH
5,500		0.66	2.73	CA, proceso por lote	60	160,000 mg/L	
184		0.18	1.5	CA, proceso por lote (efluente de lodos activados)	91	10,000 mg/L	
120		0.18	1.5	Intercambio iónico (efluente de lodos activados)	58	5,000 mL mezcla de resinas catiónica y aniónica	
346		<0.1	2.55	CA, en columna (efluente de laguna aireada)	70		
527		<0.1	2.46	Intercambio iónico, columna (efluente de laguna aireada)	50		
2,000		<0.1	-	CAP, 119 mg/L TOC/g carbon	85		

Continuación Tabla 2.5.

<i>Oxidación química</i>	330	0.07	2.57	Cloración	33	65 ml /L
	1,500	0.75	-	Cloración con Ca(ClO) ₂	8	8,000 mg/L
	4,8000	0.66	2.73	Cloración	22	2,000 mg/L
	7,162	0.75	-	Ozonación	37	4 h 7,700 mg O ₃ /Lh
	139	0.04	2.10	Ozonación	22	4 h 34 mg/O ₃ /Lh
	1,250	-	2.9	Ozonación (efluente de filtro anaerobio)	37	3 h 600 mg/O ₃ /Lh
	627	-	2.5	Ozonación (efluente de laguna aireada)	48	3 h 400 mg/O ₃ /Lh
<i>Ósmosis inversa</i>	53,300	0.65	2.89	Ósmosis inversa a pH 5.5, membrana de acetato de celulosa	56	50% rendimiento de permeado
	53,300	0.65	2.89	Ósmosis inversa a pH 8.0, membrana de acetato de celulosa	89	50% rendimiento de permeado
	900	-	2.90	Ósmosis inversa, membrana de acetato de celulosa	98	77% rendimiento de permeado
	536	-	2.50	Ósmosis inversa, membrana de acetato de celulosa (efluente de filtro anaerobio), Ósmosis inversa, membrana de acetato de celulosa (efluente de laguna aireada)	95	50% rendimiento de permeado

Fuente: Qasim y Chiang (1994).

La precipitación química se utiliza para remover metales, color y en menor grado para remover materia orgánica suspendida. El hidróxido de calcio es el reactivo más usado y se aplica en concentraciones de hasta 15 g/L (Amokrane *et al.*, 1997). Se tiene un incremento en el pH del lixiviado tratado, bajo porcentaje de reducción de la DQO (de 20 a 40%), una excelente eliminación de metales pesados (90%) y, remociones de color, turbiedad, materia suspendida y aceites dispersos de 70 a 90%. Sin embargo, la generación de lodos representa uno de los principales inconvenientes de este método de tratamiento, por los grandes volúmenes que se generan.

La coagulación-floculación con sulfato de aluminio (alúmina), sulfato ferroso, sulfato férrico y cloruro férrico generalmente requiere de dosis mayores a 1000 mg/L. Los porcentajes de remoción de materia orgánica como DQO y COT en lixiviados jóvenes van del 10 al 25% y, en el caso de lixiviados estabilizados o tratados biológicamente, dicha remoción es del orden de 50 a 65% (Amokrane *et al.*, 1997). Al igual que la precipitación química, la generación de lodos como parte del tratamiento, es un aspecto a considerar.

La adsorción en carbón activado se utiliza principalmente como un método de pulimento en el tratamiento de lixiviados. El carbón granular es el adsorbente que más se ha utiliza. En lixiviados jóvenes la remoción de COT es baja por la poca afinidad que tiene el carbón activado sobre los AGV; las remociones en DQO y N-NH₃ van de 50% a 70%. Una vez agotada la capacidad del carbón, deberá ser tratado o confinado junto con los materiales adsorbidos.

En Europa y América, los procesos de membranas (microfiltración, ultrafiltración y la ósmosis inversa) se han utilizado para tratar lixiviados estabilizados (>10 años). En Alemania se han aplicado con gran éxito, logrando reducir los valores de conductividad, DQO, amonio, metales y cloruros, hasta en un 98% (Peters, 1996). La eficiencia de esta tecnología está condicionada al tipo de pretratamiento que haya recibido el lixiviado (biológico, fisicoquímico). Las membranas son obstruidas rápidamente por coloides. En el proceso se genera una corriente altamente concentrada (permeado) y es una tecnología costosa.

Respecto de la oxidación química, los primeros métodos aplicados para tratar lixiviados fueron la cloración y la ozonación, obteniéndose remociones de materia orgánica como DQO de 22% a 48%. A diferencia de los demás métodos fisicoquímicos, mediante la oxidación química es posible transformar la materia orgánica a CO₂ y a formas susceptibles a una degradación biológica. Actualmente se evalúan procesos de oxidación avanzada (H₂O₂-UV, H₂O₂-Fe²⁺, O₃-UV, O₃-H₂O₂) con los que se han logrado mejorar las remociones de materia orgánica (92% de DQO, 80% de COD) y algunos contaminantes específicos como NH₃, fenoles y bifenilos.

2.4 Oxidación química de lixiviados con ozono

El conocimiento que se tiene de las aplicaciones del ozono en el tratamiento de lixiviados es aun limitado (Tabla 2.6). Los primeros estudios fueron publicados por Ho *et al.*, (1974), quienes realizaron pruebas de laboratorio con volúmenes de 250 mL de lixiviados estabilizados aplicando 4.4 mg O₃/mg DQO durante periodos de 240 min. Los lixiviados experimentan cambios de coloración y disminución del contenido de materia orgánica (37% de la DQO).

Huang *et al.*, (1993) experimentaron con lixiviados estabilizados en una columna de 5 L. Los resultados fueron similares a los publicados por Ho *et al.*, (1974), aunque con dosis y tiempos de ozonación menores (1.3 mg O₃/mg DQO y 60 min) por la diferencia de los lixiviados. En ambos casos se reportan que aún después de tres horas de tratamiento (correspondiente a una dosis de 4 mg O₃/mg DQO), se tienen residuales de color (50 U Pt-Co) y materia orgánica por oxidar (149 mg COT/L). Las constantes de velocidad de decaimiento de color y de materia orgánica medida como carbono orgánico total (COT), fueron 0.06 min⁻¹ y (0.01 min⁻¹), respectivamente. Otro resultado importante fue el incremento de la biodegradabilidad del lixiviado, la relación DBO₅/DQO registró un aumento de 0.06 a 0.19.

La ozonación en combinación con otros métodos es otra de las estrategias que se han evaluado para tratar lixiviados. Visvanathan *et al.*, (1994) evaluaron la microfiltración y la ozonación acoplada a la adsorción en carbón activado. Las pruebas de oxidación se llevaron acabo en un reactor de tanque agitado de 1 L. Con la combinación de estos métodos de tratamiento y utilizando una dosis de ozono de 1.7 mg O₃/mg DQO, se lograron remociones de color del 99% y de materia orgánica del 94% respectivamente. En este estudio se concluye que las contribuciones más importantes del ozono fueron: la eliminación de color, la reducción de dosis de carbón activado y la generación de lodos. Sin embargo, el ozono resultó ser poco efectivo para remover materia orgánica.

Beaman *et al.*, (1998) evaluaron el papel que puede jugar el ozono en la recirculación de lixiviados en los rellenos sanitarios. Estos autores encuentran que el ozono aumenta la biodegradabilidad del lixiviado en un 50% con 0.06 mg O₃/mg DQO. La DQO disminuye hasta en un 44% cuando se aplicaron 1.2 mg O₃/mg DQO. Esta es una alternativa interesante porque que la recirculación del lixiviado puede utilizarse como método de tratamiento y, a la vez, como un método de control de los volúmenes que se generan de lixiviados. Sin embargo, debe considerarse que las reacciones del ozono estarían sujetas a los mismos inconvenientes que el caso de la ozonación directa.

Tabla 2.6 Estudios de la aplicación del ozono en el tratamiento de lixiviados.

Referencia	Tipo de lixiviado (DQO, mg/L)	Tratamiento	Dosis (mg O ₃ / mg DQO) Tiempo	Efecto resultante
Ho <i>et al.</i> , 1974	Estabilizado (7,000)	O ₃	4.4 240 min	Decoloración, remoción DQO (37%)
Huang <i>et al.</i> , 1993	Estabilizado (1610)	O ₃	1.3 60 min	Remoción de color (95%) DQO (44%), COT (80%) Incremento de la DBO
Bigot <i>et al.</i> , 1994	Efluente biológico (1740)	O ₃ /H ₂ O ₂	1.5/ 0.3	Remoción: DQO (93%) Incremento de la DBO
Visvanathan <i>et al.</i> , 1994	Estabilizado (4704)	O ₃	0.77 240 min	Remoción de color (90%), DQO (25%)
		ACA + MF + O ₃	1.7 60 min	Remoción de color (99%), DQO (94%)
Schulte <i>et al.</i> , 1995	Efluente biológico (760)	O ₃ O ₃ /H ₂ O ₂	1.0 1:1 60 min	Remoción de DQO (40%) Remoción de DQO (93%)
Fettig, 1996	Efluente biológico (205)	O ₃ + ACA	1.3	Incremento de la DBO
Steensen, 1997	Efluente biológico (900 – 1200)	O ₃ + catalizador	3.0	Remoción de DQO (80%)
Imai <i>et al.</i> , 1998	Estabilizado (151)	O ₃	2.0 120 min	Remoción: DQO (32%) Incremento de la DBO
Welander <i>et al.</i> , 1998	Efluente biológico (330)	O ₃	3.5 30 min	Remoción de DQO (54%) Incremento de la DBO
Beaman <i>et al.</i> , 1998	Estabilizado (5000)	O ₃ + Recirculación	1.2	Incremento de la DBO
Baig <i>et al.</i> , 1999	Estabilizado (782 -1585)	Coagulación + Biológico + O ₃	1.6 – 1.7 30 -120 min	Remoción de DQO (90 a 94%)
Wenzel <i>et al.</i> , 1999	Estabilizado (430 mg COT /L)	O ₃ /UV	1.9 – 3.7 250 min	Remoción de COT (40 a 51%)
Geenens <i>et al.</i> , 2000	Estabilizado (895)	O ₃	1.5 (30 min)	Remoción de DQO (30%)
Baig y Liechti 2001	Estabilizado (1400 mg/L)	Biológico + Precipitación + O ₃	1.6 (60 min)	Remoción de DQO (88%)

Baig *et al.*, (1999) evaluaron la coagulación y el tratamiento biológico aerobio, acoplados a la oxidación con ozono como etapa de pulimento. Las pruebas se realizaron en un reactor por lote de 1.5 L. Con dosis de 1.7 mg O₃/mg DQO se logró incrementar el porcentaje de remoción de DQO de 57 a 94%, quedando residuales de 100 a 150 mg/L.

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) también han sido estudiados en el tratamiento de lixiviados, particularmente como etapa de pulimento para cumplir con estándares de descarga directa a aguas superficiales: 20 a 40 mg/L de DBO, <150 a 200 mg/L en DQO, 0.5 mg/L de AOX (Bigot *et al.*, 1994; Steensen, 1997). Los sistemas que se han evaluado son: O₃/catalizador (proceso patentado, *CATAZONE*[®]), O₃/H₂O₂ y O₃/UV. En estos casos las reacciones de oxidación se llevan a cabo por la vía de radicales libres (O₂[·]/HO₂[·]/OH[·]) son menos selectivas y más rápidas, pero son altamente dependientes de la presencia de inhibidores. Comparado con la oxidación directa, las remociones de materia orgánica medida como DQO son mayores (entre 70 y 97%: Schulte *et al.*, 1995; Steensen, 1997; Bigot *et al.*, 1994) y los tiempos de reacción menores (de 30 a 60 minutos). No obstante, las dosis de ozono no cambian sustancialmente (1.2 a 2.2 mg O₃/mg DQO) y se requieren de catalizadores para la reacción (H₂O₂, UV). De acuerdo con datos reportados por Schulte *et al.*, (1995), el costo de tratamiento por oxidación utilizando el sistema O₃/H₂O₂ (1:1. mgO₃/mgH₂O₂/mgDQO) era de 20 DM/m³, lo que al tipo de cambio actual equivaldría a aproximadamente \$10 USD/m³.

La generación de radicales oxidrilos (·OH) es determinante en los PAOs, pero algunos parámetros químicos tales como los carbonatos y bicarbonatos (CO₃⁼/HCO₃⁻), iones fosfatos, y compuestos alifáticos alquilados pueden afectar el proceso de oxidación. Disminuyendo la velocidad de reacción, inhibiendo las reacciones de oxidación, o bien, promoviendo las reacciones de descomposición del ozono (Staehelin y Hoingné, 1985, Langlais *et al.*, 1991). Recientemente Seiss *et al.*, (2001) encontraron que los iones cloruro (Cl⁻) afectan la eficiencia de degradación de COT por la reacción indirecta del ozono (UV/O₃). Los iones cloruros reaccionan con las especies de radicales libres de acuerdo con las siguientes reacciones:



Como resultado de esta reacción, un incremento en la concentración de iones cloruro puede reducir la concentración de radicales libre. En el caso de las reacciones directas del ozono, éstas no se ven afectadas por la presencia de iones cloruro.

2.5 Reactividad del ozono con compuestos orgánicos

En medio acuoso el ozono oxida compuestos orgánicos (M) a través de dos rutas (Figura 2.5): reacción directa con ozono molecular y reacción indirecta con especies de radicales libres producto de la descomposición del ozono. Ambas reacciones pueden ocurrir simultáneamente, en la práctica una u otra puede predominar dependiendo de las condiciones de reacción y de los constituyentes químicos que estén presentes en el agua.

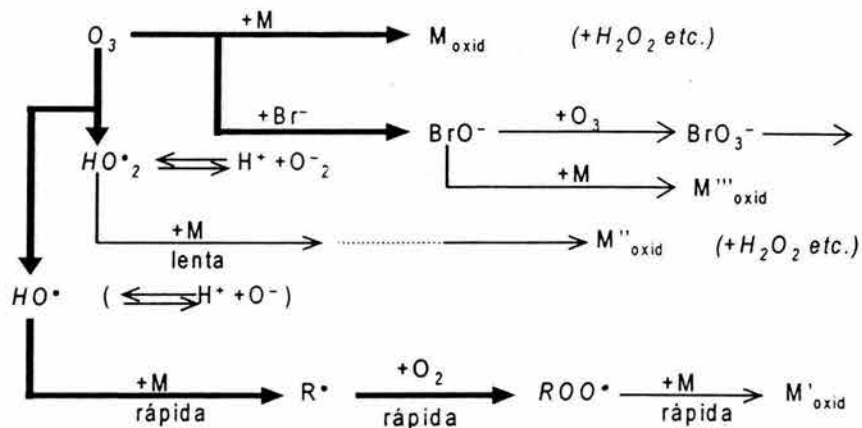


Figura 2.5 Rutas de reacción del ozono y formación de oxidantes secundarios. (Fuente: Hoigné, 1988)

En las reacciones directas el ozono puede actuar como un dipolo (ciclo adición dipolar 1,3, Mecanismo de Criegee), como agente electrofílico (reacción electrofílica) o como un agente nucleofílico (reacción nucleofílica).

La ciclo adición dipolar 1,3 se da en enlaces no saturados de compuestos orgánicos (dobles o triples ligaduras) en una secuencia de reacciones (Figura 2.6): (I) formación de un ozónido primario, (II) descomposición del ozónido primario en grupos carbonilo (aldehído o cetona) y un zwitterión (III) formación de un producto intermediario inestable (hidroxi-hidroxipéroxido) que rápidamente es transformado en un nuevo grupo carbonilo y peróxido de hidrógeno.

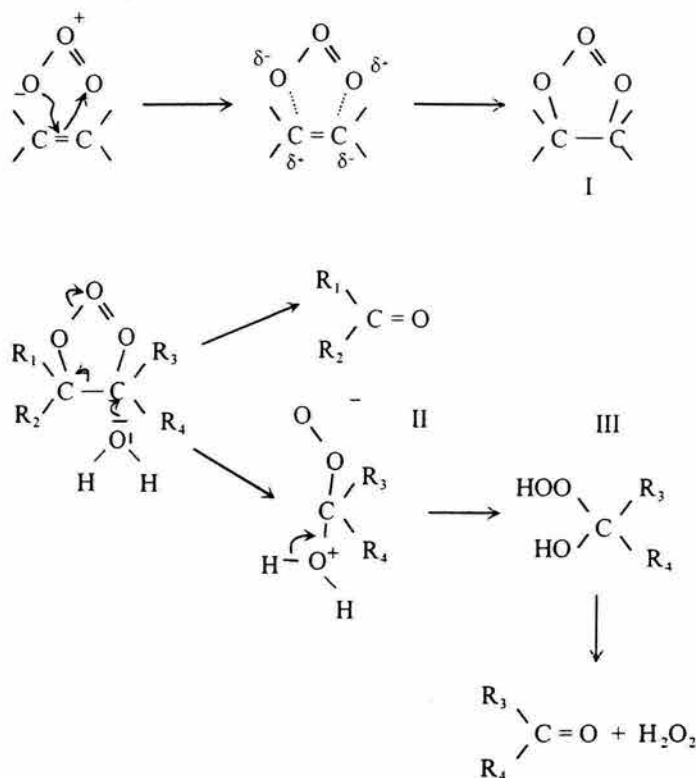


Figura 2.6 Formación del ozónido primario a partir de una ciclo adición dipolar y posterior descomposición en medio acuoso. (Fuente: Langlais *et al.*, 1991)

En las reacciones electrofílicas el ataque de ozono ocurre en sitios con fuerte densidad electrónica. Los compuestos aromáticos sustituidos con donadores de electrones (OH, NH₂ y otros similares), los productos nitrogenados y sulfurados (aminas, aminoácidos, mercaptanos etc.), son altamente reactivos con el ozono. En cambio, los que se encuentran sustituidos con grupos aceptores de electrones (-COOH, -NO₂) son pocos reactivos. Un ejemplo de este tipo de reacciones es la oxidación de fenol o anilina, la cual se representa en forma esquemática en la Figura 2.7. El ataque inicial del ozono sobre la estructura aromática forma primero un compuesto hidroxilado en la posición *orto* o *para*. Estos subproductos son altamente susceptibles a una oxidación posterior, en la cual ocurre la ruptura del ciclo aromático para formar productos alifáticos con grupos carboxilos.

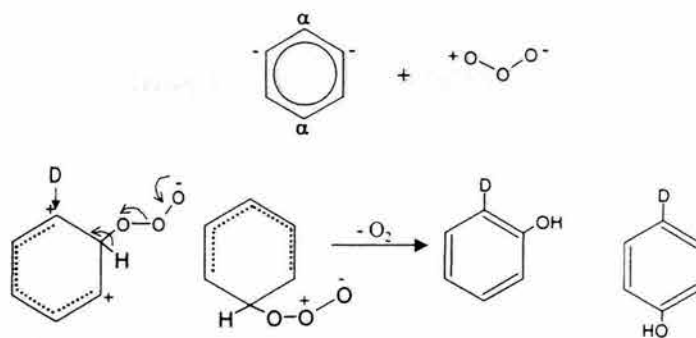


Figura 2.7 Ataque electrofilico a una estructura aromática activada por un grupo donador de electrones. (Fuente: Langlais *et al.*, 1991)

En el caso de las reacciones nucleofílicas, éstas se dan particularmente sobre sitios con deficiencia electrónica, principalmente sobre aquellos carbonos con grupos aceptores de electrones. En teoría, es posible este tipo de reacción pero en la práctica existen muy pocos ejemplos.

En la Tabla 2.7 se presenta una relación de constantes de velocidad para reacciones directas, que dan una idea de la reactividad del ozono y diferentes compuestos orgánicos.

En resumen, las reacciones directas sobre estructuras orgánicas son selectivas a compuestos con enlaces insaturados (aromáticos y alifáticos) y con grupos funcionales específicos. Los subproductos de la ozonación de compuestos orgánicos son generalmente compuestos más polares (Ej. ácidos), los cuales son más soluble en agua, menos volátiles y menos lipofílicos. Sin embargo, el ozono puede desdoblarse compuestos orgánicos que contienen grupos olefínicos a cetonas pequeñas (en algunos casos más volátiles) y aldehídos (Hoigné, 1988).

Los principales subproductos que se han detectado de la ozonación de compuestos orgánicos y materia orgánica natural son compuestos con grupos aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, en general, susceptibles a una degradación biológica.

Tabla 2.7 Constante de velocidad específicas para reacciones directas del ozono y compuestos orgánicos en agua a 20 ° C.

	Compuestos orgánicos	Constante cinética K_d ($M^{-1} s^{-1}$)	
		forma disociada o protonada	forma no disociada
Olefinas	Ácido maléico, pH=2	-	$1.0 \cdot 10^3$
	Ácido fumárico, pH=2	-	$6.0 \cdot 10^3$
	1,2 <i>trans</i> -dicloroetileno	-	$5.7 \cdot 10^3$
	1,1 dicloroetileno, pH=2	-	$1.1 \cdot 10^2$
	Tricloroetileno, pH=2	-	$1.7 \cdot 10^1$
	Tetracloroetileno, pH=2	-	$1.0 \cdot 10^{-1}$
	Ácido linoléico	-	$1.0 \cdot 10^6$
	Estireno	-	$3.0 \cdot 10^9$
Aromáticos: Bencenos sustituidos	Benceno	-	$2.0 \cdot 10^0$
	Nitro	-	$9.0 \cdot 10^{-2}$
	Cloro	-	$7.5 \cdot 10^{-1}$
	1,4-dicloro	-	$< 3.0 \cdot 10^0$
	1,2,4-tricloro	-	$< 1.6 \cdot 10^0$
	Metilo	-	$1.4 \cdot 10^1$
	1,2-dimetil	-	$9.0 \cdot 10^1$
	Etilo	-	$1.4 \cdot 10^1$
	Hidroxilo	$1.4 \cdot 10^9$	$1.3 \cdot 10^3$
	1,3-dihidroxi	-	$> 3.0 \cdot 10^5$
	Formil	-	$2.5 \cdot 10^1$
	Metoxi	-	$2.9 \cdot 10^2$
	Fenol	$1.4 \cdot 10^9$	$1.3 \cdot 10^3$
	4-nitro	$1.6 \cdot 10^7$	$< 5.0 \cdot 10^1$
	4-cloro	$6.0 \cdot 10^8$	$6.0 \cdot 10^2$
	2,3-dicloro	-	$< 2.0 \cdot 10^3$
2,4,6-tricloro	$1.0 \cdot 10^8$	$< 1.0 \cdot 10^4$	
2,3,4,5,6-pentacloro	$> 3.0 \cdot 10^5$	-	
3-hidroxi	-	$> 3.0 \cdot 10^5$	
Aminas	Metilamina	$< 1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^5$
	Trimetilamina	-	$4.1 \cdot 10^6$
	Propilamina	$< 1.0 \cdot 10^{-2}$	-
	Butilamina	$< 3.0 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^5$
Compuestos orgánicos no reactivos	Cloroformo	-	$1.0 \cdot 10^{-1}$
	Tetracloruro de carbono	-	$5.0 \cdot 10^{-3}$
	Acetaldehído	-	$1.5 \cdot 10^1$
	Ácido acético	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$
	Acetona	-	$1.0 \cdot 10^{-2}$
	Etanol	-	$2.4 \cdot 10^{-2}$

(Fuente: Gunten y Laplanche, 2000).

2.6 Transferencia de masa del ozono en agua

La transferencia de masa juega un papel importante en la selección y en el dimensionamiento de sistemas de contacto de oxidación con ozono. La transferencia de masa es función de la hidrodinámica del fluido por tratar en el reactor (Roustan *et al.* 1996).

En el tratamiento de aguas, el ozono en estado gaseoso tiene que ser transferido a la fase líquida para que ocurra la reacción deseada, por lo que la ozonación se inicia con un proceso de transferencia de masa el cual se puede dar bajo dos condiciones: a) transferencia de masa física (absorción física), y b) transferencia de masa por reacción química.

En cuanto a la transferencia de masa física se han propuesto varios modelos teóricos para describir este fenómeno (Bin y Roustan, 2000): de la doble capa, de penetración, combinados, de celdas de vórtices y de difusividad de vórtices. En la Tabla 2.8 se presentan las ecuaciones matemáticas que describen a dichos modelos. El más sencillo y el más utilizado en la práctica es el modelo de la doble capa. Este modelo supone la existencia hipotética de dos películas laminares en cada uno de los fluidos como se esquematiza en la Figura 2.8.

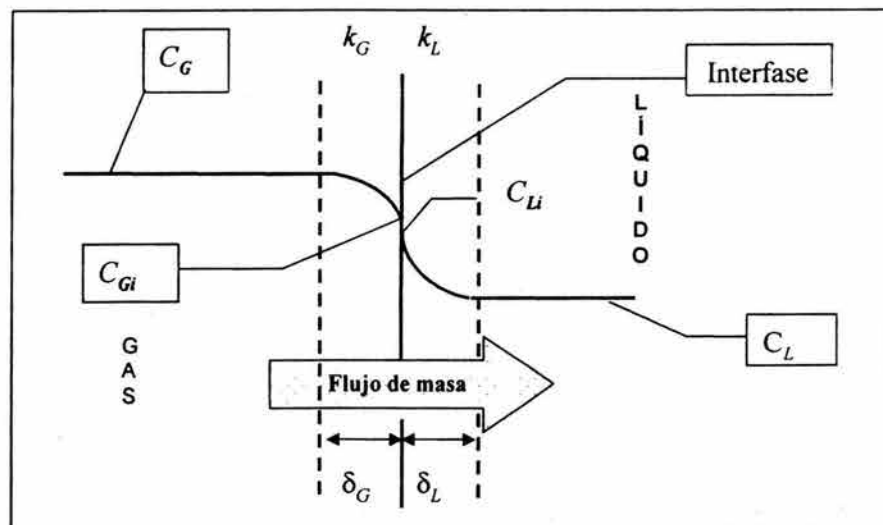


Figura 2.8 Modelo de transferencia de masa de la doble capa de Lewis-Whitman. (Fuente: Bin y Roustan, 2000).

Tabla 2.8 Modelos teóricos de transferencia de masa en la fase líquida

Modelos	Expresión para k_L	
Modelo de la doble capa	$k_L = \frac{D_L}{\delta_L}$	D_L - difusividad molecular en el líquido δ_L - espesor de la película del líquido
Modelos de penetración	$\bar{k}_L = 2 \sqrt{\frac{D_L}{\pi\theta}}$ (Higbie)	θ - tiempo de exposición de los elementos de superficie
	$\bar{k}_L = \sqrt{D_L s}$ (Danckwerts)	s - velocidad de recambio de superficie
Modelos combinados	$\bar{k}_L = \sqrt{D_L s} \coth \sqrt{\frac{s\delta_L}{D_L}}$ (Dobbins)	
	$kL = \frac{DL}{\delta L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(1 + n^2 \pi^2 D_L / (s\delta_L) \right)^{-1} \right]$ (Toor y Marchello)	
Modelo de celdas de vórtices	$\bar{k}_L = 1.46 \left(\frac{D_L V}{L} \right)^{1/2}$ (Fortescue y Pearson)	$V = \overline{u^2}$ - fluctuación de velocidad L - magnitud de la longitud del vórtice
	$\bar{k}_L = 0.4 (\epsilon v_L)^{1/4} Sc^{-1/2}$ (Lamont y Scott)	
	$\bar{k}_L = C_2 D_L^{1/2} \left(\frac{\epsilon}{v_L} \right)^{1/4}$ para $Re_t \gg 1$	$Re_t = \frac{VL}{v_L}$
	$\bar{k}_L = C_2 F(\alpha) \left(\frac{D_L v}{L} \right)^{1/2}$ para Re_t no $\gg 1$ (Brumfield y Theofanous)	V y L - magnitud de velocidad y longitud de la turbulencia $\alpha = \frac{2\theta_{exp} V}{L}$ $F(\alpha)$ - obtenida gráficamente
Modelos de difusividad de vórtices	$k_L = \frac{n}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{n}\right) a^{1/n} D_L^{1-1/n}$ (King) Para $n = 2 \Rightarrow kL = \frac{2}{\pi} a^{1/2} D_L^{1/2}$	Tiempos de contacto largos $D_t = ay^n$ a depende de condiciones hidrodinámicas
	$k_L = 0.32 D_L^{1/2} \rho_L^{1/2} v_o^{3/2} \sigma_r^{-1/2}$ (Davis)	$D_t = v_o y^2 / \lambda$ (Levich) v_o - características de la velocidad de turbulencia λ - espesor de una zona en la interfase en donde las fluctuaciones de velocidad y turbulencia son despreciables

(Fuente: Bin y Roustan, 2000).

La transferencia de masa física por unidad de tiempo a través de la interfase en estado estacionario (despreciando reacciones químicas), N_A , se describe mediante las siguientes ecuaciones:

$$N_A = k_G A(C_G - C_{G_i}) = k_L A(C_{L_i} - C_L) \quad \text{Ec.2.1}$$

$$N_A = K_G A(C_G - C^*_{G_i}) = K_L A(C^*_{L_i} - C_L) \quad \text{Ec.2.2}$$

Los coeficientes de transferencia de masa k_G , k_L , K_G , K_L son recíprocos de la resistencia a la transferencia de masa, en cada una de las fases (k_G , k_L) o total (K_G , K_L). En la interfase se supone un equilibrio termodinámico entre las fases que están en contacto:

$$C_{G_i} = H_A C_{L_i} \quad \text{Ec.2.3}$$

Donde H_A es la constante de la ley de Henry. La relación de solubilidad $S_A = 1/H_A$. Los valores de $C^*_{G_i}$ y $C^*_{L_i}$ son estimados a partir de la Ec.2.2, usando las correspondientes concentraciones de ozono C_G y C_L , respectivamente. Las relaciones que existen entre los coeficientes de masa globales (K_G , K_L) y los coeficientes de las películas (k_G , k_L), es el resultado de una simple sumatoria de las resistencias de transferencia de masa conectadas en serie:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{H_A k_L} \quad \text{Ec.2.4}$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{H_A}{k_G} \quad \text{Ec.2.5}$$

Dado que el ozono es ligeramente soluble en agua (1,400 mg/L a condiciones estándar de presión y temperatura) la transferencia de masa está controlada por la fase líquida. Así, en un sistema ozono – agua $K_L \cong k_L$ y $C_{G_i} \cong C_G$, por lo que,

$$C_{ii} \cong \frac{C^*_g}{H_A} = C^*_L. \quad \text{Ec.2.6}$$

En las Ec.2.2 y Ec.2.3 el área de transferencia de masa (A) es un valor que generalmente se desconoce por lo que se prefiere utilizar el volumen de la fase líquida y combinar el área interfacial con el coeficiente de transferencia de masa obteniéndose el denominado coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a$. De esta manera la Ec. 1.1 puede expresarse entonces como:

$$N_A = k_L a (C^*_L - C_L) V_L \quad \text{Ec.2.7}$$

Donde

- $k_L a$ coeficiente volumétrico de transferencia de masa (min^{-1})
- C^*_L concentración de ozono en la interfase gas-líquido (mg/L)
- C_L concentración de ozono en el volumen del líquido (mg/L)
- V_L volumen de líquido (L)

Esta ecuación es la base para estimar la velocidad de transferencia de masa en el diseño de cualquier intercambiador de masa o unidad de contacto. Para aplicarla en la práctica se requiere de conocer los parámetros siguientes:

1. $k_L a$ – el coeficiente volumétrico de transferencia de masa (este valor depende de las condiciones hidrodinámicas de la fase líquida),
2. C_L – el perfil de concentraciones (distribución) en la fase líquida en un contactor. las cuales dependen de las condiciones de mezclado,
3. C^*_L – la concentración en el equilibrio en la fase líquida (esta depende de la concentración en la fase gas, temperatura, presión y matriz de la fase líquida).

Cuando el tratamiento por oxidación implica la ozonación de aguas con presencia de contaminantes, la transferencia de masa del ozono se ve favorecida por las reacciones químicas que ocurren con los contaminantes. De acuerdo al régimen de reacción, las reacciones pueden llevarse a cabo (Bin y Roustian, 2000) en: 1) el seno del líquido (régimen cinético lento), 2) ambas partes (régimen cinético intermedio), y 3) la película del líquido (régimen cinético rápido). Como se muestra en la Figura 2.9, el régimen lento ocurre cuando la concentración de ozono en el volumen del líquido experimenta una ligera

disminución lo cual promueve la transferencia de masa creando un gradiente de concentración para alcanzar el equilibrio entre las fases. Conforme la velocidad de reacción es más rápida, la transferencia puede cambiar a un régimen cinético rápido o instantáneo.

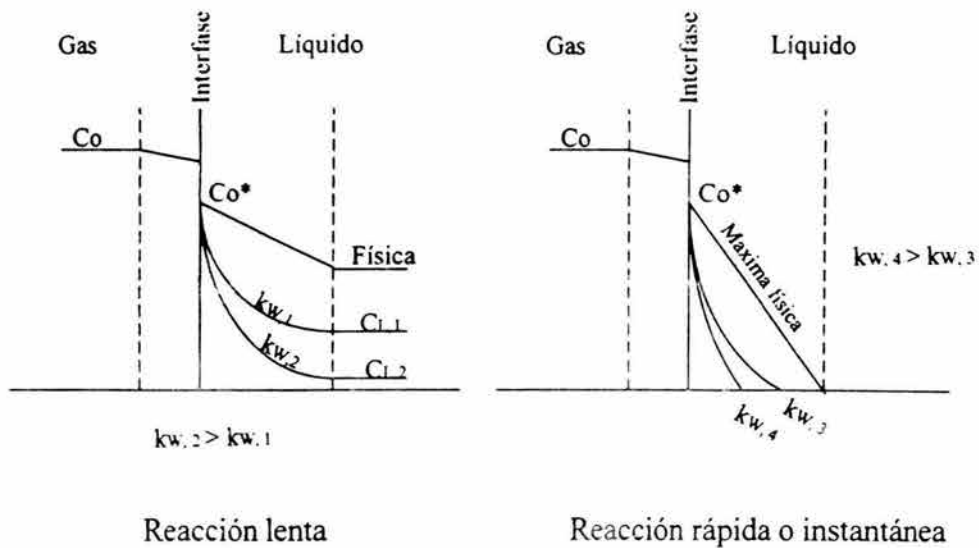


Figura 2.9. Esquemas de transferencia de masa en el tratamiento de agua y aguas residuales. (Fuente: Zhou y Smith, 2000)

A diferencia de régimen lento, el ozono se consume en su totalidad en la película de líquido adyacente a la interfase. El efecto que una reacción química puede tener sobre la transferencia de masa del ozono con respecto a la adsorción física se conoce como factor de aceleración E (Langlais *et al.* 1991):

$$k_L(R) > k_L \text{ y } (k_L(R) / k_L) = E$$

$k_L(R)$ es el coeficiente de transferencia de masa cuando la absorción del ozono considera la reacción química y E debe ser > 1 . Bajo tales condiciones, la expresión de la transferencia de masa (Ec.2.7) se transforma en la Ec.2.8.

$$N_A = E k_L a (C^*_L - C_L) V_L \tag{Ec.2.8}$$

La determinación del factor E depende del régimen de reacción y requiere de la evaluación de parámetros como el coeficiente de transferencia de masa de la película k_L , la constante de velocidad de reacción k_2 , el coeficiente de difusividad y la solubilidad del ozono en la fase líquida. El régimen de reacción puede obtenerse experimentalmente o deducirse a partir del número de Hatta (un número adimensional), para una reacción de segundo orden éste se define por la Ec. 2.9.

$$Ha = \frac{DO_3 \cdot k_2 \cdot [B]}{k_L} \quad \text{Ec.2.9}$$

donde

- DO_3 coeficiente de difusividad del ozono, $m^2 \cdot s^{-1}$
- k_2 constante cinética de velocidad, $mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$
- $[B]$ concentración del componente B, mole. L^{-1}
- k_L coeficiente de transferencia de masa de la película, $m \cdot s^{-1}$

El régimen de reacción es un parámetro que puede ayudar a seleccionar el mejor sistema de contacto para llevar a cabo las reacciones de oxidación con ozono (Bin y Roustan, 2000). Por ejemplo, para un número de $Ha < 0.3$ (reacción lenta), la reacción se lleva a cabo en el seno del líquido y se requiere de un volumen grande de reactor: en este caso la columna de burbujeo puede ser la alternativa dado que el parámetro más importante es la retención del líquido. Para $0.3 < Ha < 3$ (reacción rápida), la reacción es controlada por la transferencia de masa, de tal manera que es necesario tener un área interfacial grande; los reactores agitados mecánicamente o el mezclador estático pueden cumplir con estas condiciones. Para $Ha > 3$ (reacción instantánea), es importante contar con un dispositivo que favorezca el área superficial de contacto; se debe buscar la forma para dispersar la fase líquida en forma de películas finas. Las columnas empacadas, de platos o las de dispersión son adecuadas cuando se tiene este régimen de reacción.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Como parte de la estrategia experimental, el trabajo de investigación se desarrolló de acuerdo con la metodología y actividades específicas correspondientes, resumidas en el diagrama de la Figura 3.1. En los siguientes apartados se hace una descripción detallada de los aspectos más importantes de la metodología y procedimientos analíticos que se utilizaron en el estudio.

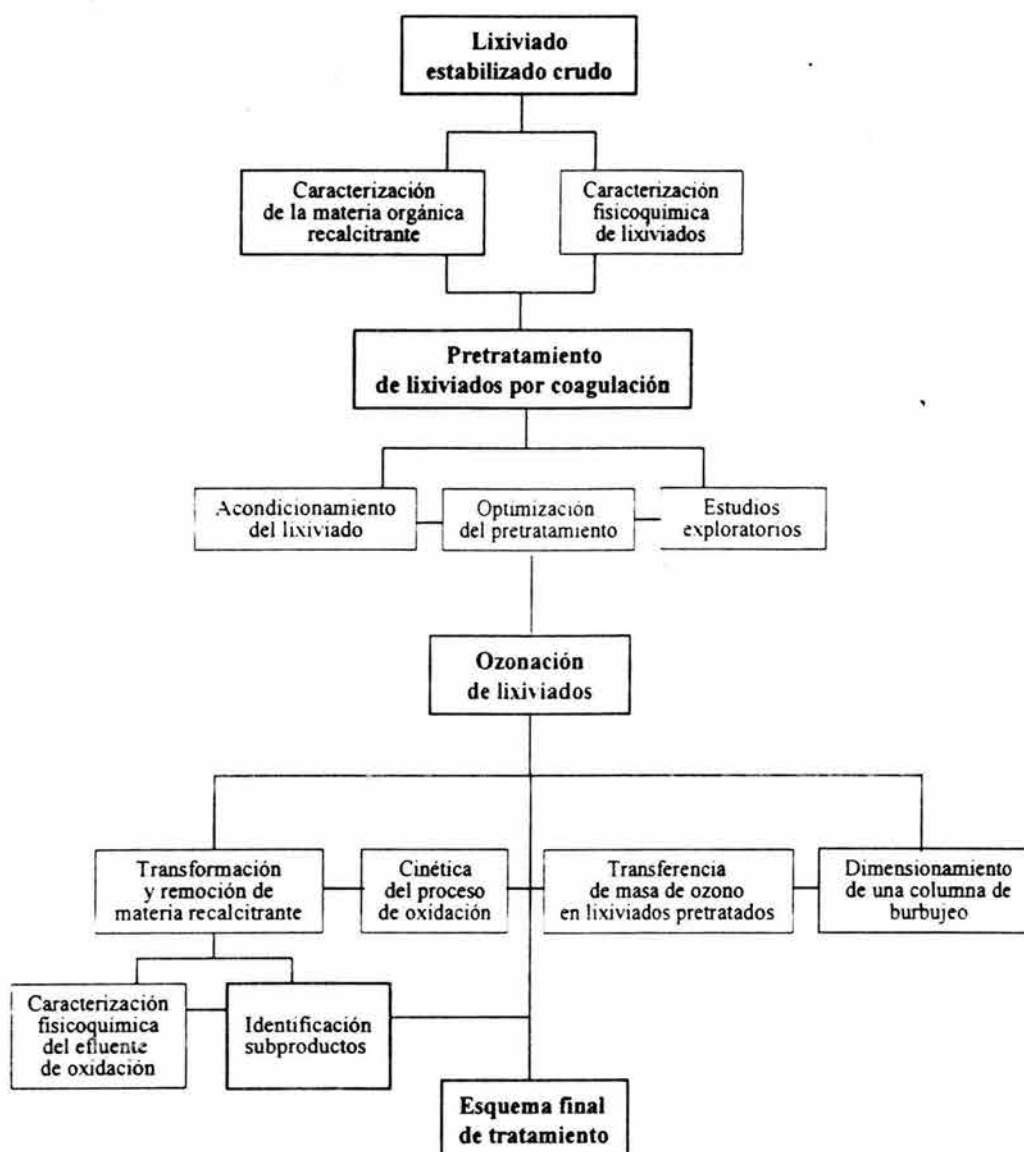


Figura 3.1 Diagrama general de la metodología experimental utilizada en el estudio.

3.1 Lixiviados empleados en el estudio

3.1.1 Fuente

Los lixiviados fueron obtenidos a partir de las etapas I y II del relleno municipal Bordo Poniente de la ciudad de México ubicado en la zona federal del ex-lago de Texcoco con una área total de 1999 ha. En las etapas I y II, con 155 ha de extensión y clausuradas en el año de 1991, se producen los lixiviados más estabilizados del relleno sanitario. Las características fisicoquímicas de estos lixiviados se ven alteradas de manera importante por la incorporación de agua freática salina de la zona.

Como punto de muestreo se seleccionó el cárcamo de almacenamiento de la planta de lixiviados y los registros de captación más cercanos a esta última, ya que en este sitio confluyen las corrientes que se generan de ambas etapas del relleno. Para el estudio se realizaron un total de cuatro muestreos en los meses de julio (Lote 1) y diciembre (Lote 2) de 1998 y, mayo (Lote 3) y diciembre (Lote 4) de 1999.

Se muestrearon volúmenes de 300 L con el fin de disminuir al máximo variaciones en la composición química del lixiviado durante las etapas de experimentación. Dado el grado de estabilización del lixiviado, las muestras se mantuvieron estables durante el estudio, aunque por procedimiento, éstas fueron preservadas a 4 °C. Adicionalmente, se obtuvo una muestra de lixiviado joven de otro sitio de confinamiento de residuos sólidos en México, relleno sanitario Santa Fe, en noviembre de 1998, con el fin de realizar pruebas comparativas de remoción de color con ozono, en lixiviados crudos de diferentes fuentes.

3.1.2 Caracterización fisicoquímica

En la caracterización fisicoquímica se midieron parámetros indicadores que comúnmente se emplean en la literatura para conocer la composición el grado de estabilización y calidad de un lixiviado de relleno sanitario: pH, color, turbiedad, alcalinidad, conductividad eléctrica, salinidad, sólidos disueltos totales, demanda química de oxígeno total (DQO_T), demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), nitrógeno amoniacal (N-NH₃), metales pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni y Zn). Algunos fueron utilizados como parámetros de control en el tratamiento de los lixiviados. El análisis de todos los metales pesados sólo se realizó para evaluar la calidad del efluente final de tratamiento. Los métodos analíticos que se utilizaron en el estudio se enlistan en la Tabla 3.1.

3. METODOLOGÍA

Tabla 3.1. Parámetros fisicoquímicos y métodos analíticos

Parámetro	Método analítico
pH	Método 4500-H B.
Color	Método 8025 HACH
Turbiedad	* Método 2130 B.
Conductividad eléctrica	* Método 2510 B.
Salinidad	* Método 2520 B.
Sólidos disueltos totales	Medido indirectamente a partir de la conductividad.
Alcalinidad total como CaCO ₃	*Método titulométrico 2320 B.
Nitrógeno amoniaca (N-NH ₃)	* Método titulométrico 4500-NH ₃ C.
DQO total	+Método de digestión 8000 HACH
DBO ₅ total	*Método 5210 B. Prueba de DBO a los cinco días
Metales totales: Cd Cr Fe Pb Ni Zn	*Digestión ácida Nitrico-Perclórico 3030 H y digestión en microondas método EPA SW846-3015. *Espectrofotometría de Absorción Atómica

* APHA, AWWA y WEF, (1995).

+ Validado con el Método de Reflujo Cerrado 5220 (APHA, AWWA y WEF, 1995).

3.2 Caracterización e identificación de la materia orgánica recalcitrante

3.2.1 Demanda bioquímica de oxígeno

Los lixiviados crudos y los efluentes de tratamiento fueron analizados para determinar las propiedades de biodegradabilidad de la materia orgánica mediante pruebas de demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅). Se utilizó un inóculo comercial (catálogo 2471200, HACH) para ensayos de DBO₅ el cual fue preparado de acuerdo al procedimiento descrito en la nota técnica del producto. Las diluciones de lixiviados más apropiadas para esta prueba fueron 1:5, 1:10 y 1:15, con 2 mL de inóculo.

3.2.2 Distribución de tamaño de partícula

El análisis de distribución del tamaño de partícula se realizó con la finalidad de establecer el contenido de materia recalcitrante coloidal en el lixiviado, además de servir como parámetro de control en las pruebas de tratabilidad por coagulación. Este análisis fue desarrollado por el grupo de trabajo "Tratamiento y Reúso" de la Coordinación de Ingeniería Ambiental de acuerdo con el procedimiento descrito por Chávez *et al.*, (2002).

3.2.3 Identificación de la materia orgánica recalcitrante y subproductos de ozonación

La identificación de las principales familias de compuestos orgánicos que están formando parte de la materia orgánica recalcitrante así como los subproductos de ozonación se realizó por espectrofotometría UV-Vis e infrarroja (IR). Las propiedades de adsorción de la materia orgánica recalcitrante en las regiones del espectro ultravioleta y visible fueron analizadas en un espectrofotómetro Beckman DU 650 con celdas de cuarzo de 1cm de ancho. El lixiviado fue analizado directamente para obtener el espectro correspondiente en un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 800 nm y fue comparado contra un estándar comercial de ácidos húmicos de suelo (53680 Fluka Chemika).

Los efluentes de coagulación y oxidación química fueron analizados de la misma manera, aunque adicionalmente, estos fueron sometidos a pruebas de absorción en resinas XAD-4 y XAD-7HP (Resina macroporosas Amberlite grado industrial, Rohm and Haas S.A) buscando determinar el carácter hidrofílico e hidrofóbico respectivamente de los compuestos recalcitrantes, de acuerdo al método de fraccionamiento para agua naturales, reportado por Thurman y Malcolm (1981). Las condiciones de experimentación fueron establecidas mediante ensayos de prueba y error. Para ello se corrieron experimentos por

lote en columnas empacadas con aproximadamente 30 g de cada resina la cual fue lavada con agua destilada de acuerdo con las especificaciones del producto. Posteriormente, se pasaron volúmenes de 100 mL de muestra con recirculación de la muestra (hasta 5 veces) y los efluentes de absorción fueron monitoreados y analizados por espectrofotometría UV-Vis.

El análisis IR fue aplicado por una parte a la fracción orgánica recalcitrante obtenida por precipitación con sulfato férrico en la etapa de coagulación. Los lodos obtenidos en esta etapa fueron secados primero a temperatura ambiente y posteriormente a 40 °C durante 24 h para eliminar el exceso agua. Para el análisis IR se prepararon pastillas de bromuro de potasio (KBr) con pequeñas porciones de muestras de lodo previamente pulverizado.

Por otra parte, las fracciones orgánicas presentes en los efluentes de coagulación y oxidación química, fueron sometidas a un proceso de separación por extracción en fase sólida utilizando cartuchos de adsorción Carboglyph SPE Catálogo 210101 (Alltech Associates, Inc.). El procedimiento de extracción y recuperación se desarrolló de la siguiente manera. Las columnas fueron lavadas previamente con metanol absoluto (3 - 5 mL) para eliminar impurezas y luego enjuagadas con agua destilada. Posteriormente, volúmenes de 8 mL de muestra se pasaron a través de los cartuchos de adsorción con un flujo no mayor a los 10 mL/min. La fracción orgánica absorbida fue recuperada con 8 mL de diclorometano (grado HPLC de Baker). Como control del proceso de extracción, se corrió un blanco con agua destilada. Las fracciones obtenidas fueron analizadas por espectrofotometría UV como un método rápido de evaluación del proceso de extracción. Finalmente, se realizó el análisis IR de las fracciones orgánicas en espectrofotómetro Impact 40 (Nicolet) del Instituto de Geografía de la UNAM.

3.3 Pretratamiento del lixiviado por coagulación

3.3.1 Acondicionamiento del lixiviado

Previo al tratamiento por coagulación, el lixiviado fue acondicionado para eliminar la alcalinidad del lixiviado. Primero adicionó H₂SO₄ concentrado 98% (grado reactivo), con agitación lenta, hasta obtener un pH entre 4.0 y 4.5, dejándolo reposar durante 2 h. Posteriormente, se agregó una solución de hidróxido de sodio al 32%, para llegar al pH del lixiviado a su valor inicial (8 - 8.5), dejando un tiempo de contacto de 1 h para posteriormente proceder a realizar las pruebas de coagulación. En esta etapa sólo se elimina la alcalinidad que tiene el lixiviado, para reducir el consumo de coagulantes.

3.3.2 Evaluación de coagulantes comerciales

Los estudios exploratorios de la etapa de pretratamiento consistieron en hacer una evaluación rápida de coagulantes más comúnmente utilizados en el tratamiento de lixiviados para determinar el coagulante, los intervalos dosis y pH de reacción. Para ello se utilizaron los siguientes productos comerciales:

- Cloruro férrico líquido al 40% (Cloruro férrico, S.A de C.V)
- Sulfato férrico líquido al 50%, Férrix-3 (Kemwater, S.A de C.V)
- Sulfato de aluminio al 30% (Mel de México, S.A. de C.V)
- Policloruro de aluminio sólido, Pax-16s (Kemwater, S.A de C.V)

Las pruebas se llevaron a cabo en un equipo de prueba de jarras (Phipps & Bird) de acuerdo al procedimiento previamente descrito por Orta *et al.*, (1997). La coagulación inicia con la aplicación de una dosis coagulante a 1L de lixiviado previamente acondicionado, una mezcla rápida a 100 rpm por 30 s. Seguido de un tiempo de mezclado lento a 30 rpm. Los flóculos formados se dejan sedimentar durante 30 min y el líquido clarificado es separado para los análisis y las pruebas de oxidación correspondientes.

3.3.3 Optimización del proceso de coagulación

La optimización de las condiciones de tratamiento por coagulación se llevó a cabo para los coagulantes sulfato férrico y policloruro de aluminio, mediante un diseño experimentos factorial de tipo $N = 2^k$ (Box *et al.*, 1978), donde N = número de experimentos y k = número de variables.

Las variables independientes a evaluar fueron las siguientes: dosis de coagulante (x_1), pH de reacción (x_2), y tiempo de mezcla lenta (x_3). De acuerdo al diseño de experimentos $N = (2)^3 = 8$, la matriz de este diseño factorial se presenta en la Tabla 3.2. Los valores máximos (+) y mínimos (-) de cada una de las variables fueron fijados con base en los resultados de los estudios exploratorios de coagulación. Como parámetros de respuesta se evaluaron la remoción de color y DQO.

Tabla 3.2 Matriz del diseño de experimentos

No. experimento	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	-1	1	-1	-1	-1
3	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 (pH, dosis y tiempo de contacto)

1 y -1 = valores codificados de las variables (1: valor máximo, -1: valor mínimo)

Los resultados experimentales obtenidos a partir del diseño factorial, fueron sometidos a un análisis estadístico y representados mediante un modelo polinomial de primer orden de acuerdo a la ecuación general:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{1,2}x_1x_2 + b_{1,3}x_1x_3 + b_{2,3}x_2x_3 + b_{1,2,3}x_1x_2x_3 \quad \text{Ec.3.1}$$

En la ecuación Ec3.1, y representa la variable de respuesta (DOQ, color), $x_{1,3}$ las variables independientes (dosis, pH y tiempo de mezcla lenta) en unidades codificadas y $b_0, \dots, b_{1,2,3}$ los coeficientes de las variables independientes.

Con las ecuaciones resultantes de cada uno de las variables de respuesta se simularon diferentes condiciones de tratamiento para cada variable independiente dentro de los intervalos máximos y mínimos establecidos para cada variable, utilizando los valores codificados (+1, +0.75, +0.5, +0.25, 0, -0.25, -0.5, -1), hasta obtener las mejores condiciones teóricas del proceso. Los resultados arrojados por el modelo fueron corroborados posteriormente en forma experimental.

3.4 Oxidación de lixiviados

3.4.1 Arreglo experimental del sistema de oxidación

El arreglo experimental utilizado en las pruebas de oxidación es un sistema en línea compuesto por la fuente de gas de alimentación, el generador de ozono, dos unidades de contacto gas-líquido y la unidad de destrucción de ozono (Figura 3.2 y 3.3). El sistema utiliza como gas de alimentación aire enriquecido con oxígeno ($90\% \pm 5\%$) el cual se obtiene a partir de un separador de aire (Airsep modelo AS-12, Corporation, USA). El ozono se produce haciendo pasar el gas de alimentación a través de un generador Lab 76 (Emery Trailigaz, USA) con capacidad de producción de 19 g de O_3/h . Las unidades de contacto las componen un reactor semicontinuo de tanque agitado y un reactor continuo tubular; ambos operan de manera independiente bajo condiciones de temperatura (20 ± 2 °C) y presión atmosférica de la Ciudad de México (0.77 atm).

El ozono es inyectado en el fondo de las unidades de contacto mediante difusores de vidrio con placa porosa (10-15 μm de tamaño de poro). El ozono que sale del reactor sin reaccionar es atrapado en una solución de KI (solución al 2% peso a volumen) para evitar que sea liberado al ambiente.

El sistema en línea está completamente sellado y cuenta con dispositivos de toma de muestra, controladores y medidores de flujo de gas y líquido.

La concentración de ozono en fase gas fue cuantificada con el método yodométrico (Bader *et al.*, 1981) y el ozono en fase acuosa con el método de índigo (Birsall *et al.*, 1952). La dosis y el consumo de ozono fueron calculados con las Ec.3.2 y Ec.3.3 realizando un balance de masa en el sistema.

$$D[O_3] = \frac{[O_3]_{GE} * Q_G * t}{V_r} \quad \text{Ec.3.2}$$

$$C[O_3] = \frac{([O_3]_{GE} - [O_3]_{GS}) * Q_G * t}{V_r} - [O_3]_L \quad \text{Ec.3.3}$$

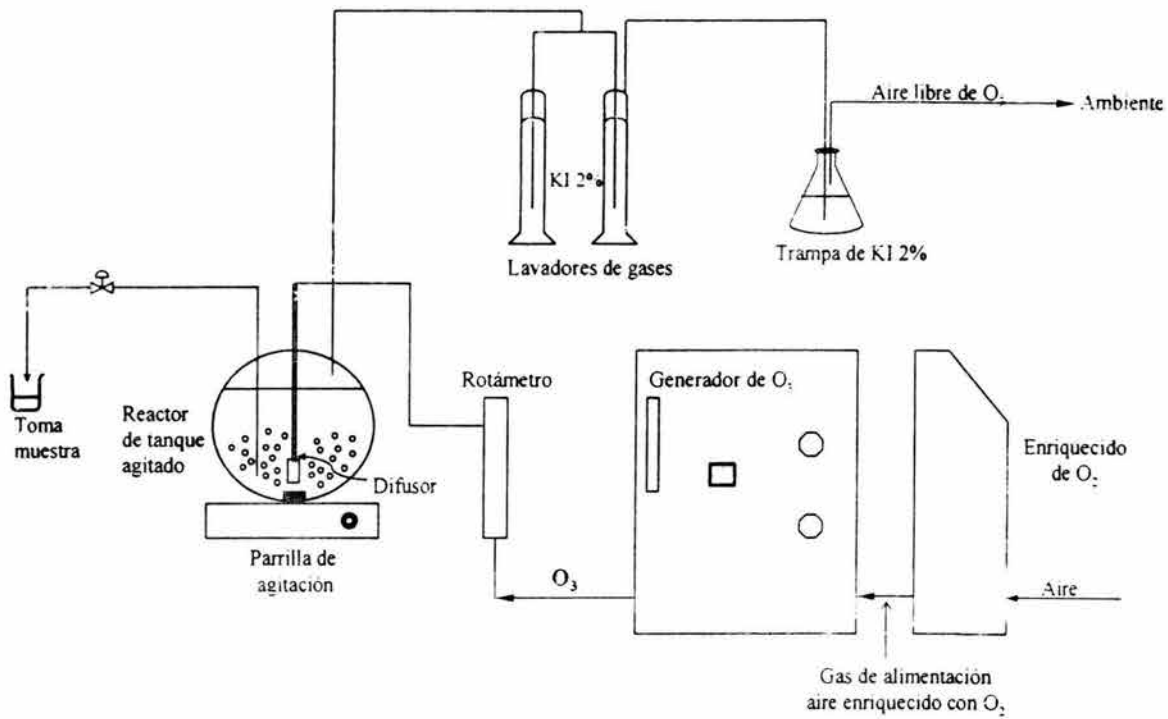


Figura 3.2 Arreglo experimental del sistema de oxidación con reactor semicontinuo de tanque agitado de 1 L

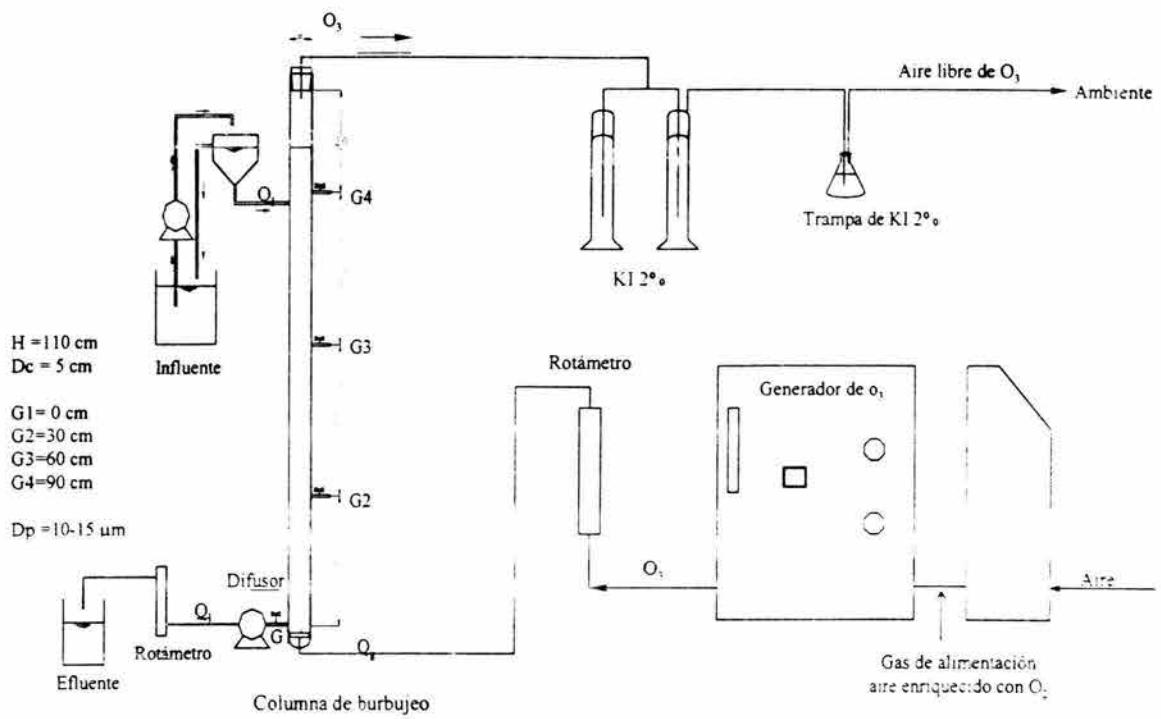


Figura 3.3 Arreglo experimental del sistema de oxidación con reactor continuo tipo tubular de 2 L

3.4.2 Experimentos de oxidación en reactor semicontinuo de tanque agitado

El efecto del ozono sobre la oxidación de materia orgánica recalcitrante de los lixiviados fue evaluado midiendo los cambios de color y la remoción de DQO durante las pruebas de oxidación, así como el incremento de la biodegradabilidad. El pH, la dosis de ozono y los tiempos de ozonación fueron evaluadas como parte de las variables independientes del proceso de oxidación. Los experimentos que se llevaron a cabo fueron mediante pruebas de oxidación en semicontinuo con el reactor de tanque agitado de 1 L. El ozono se aplicó en forma continua manteniendo siempre constante la concentración en fase gas a la entrada de reactor. Las concentraciones utilizadas de ozono en fase gas en las pruebas fluctuaron entre 25 y 49.2 mg O₃/L con flujos de gas de 0.5 L/min a 1 L/min dependiente de la prueba a realizar. Lixiviados crudos y lixiviados tratados por coagulación fueron sometidos a diferentes condiciones de oxidación por 120 min. Por razones de costo se consideró una dosis máxima de ozono de alrededor 1.5 mg O₃/mg DQO. Las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente (20 ± 2 °C).

3.4.3 Experimentos de transferencia de masa en reactor tubular de 2 litros, operación continua y a contracorriente.

El coeficiente volumétrico de transferencia de masa k_{La} y los parámetros de operación velocidad superficial del gas (U_{SG}) y de líquido (U_{SL}), fueron determinados en un reactor tubular continuo de flujo pistón a contracorriente para garantizar el contacto en entre las dos fases. Como reactor tubular se utilizó una columna de burbujeo de vidrio (Ver. Figuras 3.4 y 3.5) de 110 cm de altura y 5.5 cm de diámetro interno. Las pruebas fueron realizadas con un volumen de trabajo de 1.8 L de una solución diluida de lixiviados pretratado (1:100); la dilución tuvo como objetivo reducir el tiempo de la prueba. Un pH inicial cercano a la neutralidad (7.5 ± 0.5) y una concentración constante de ozono en fase gas a la entrada del reactor de 38.7 mg O₃/L gas. Las pruebas fueron realizadas en un área aislada controlando la temperatura del ambiente a 20°C ± 2 °C con un calentador eléctrico cuando fue necesario. La columna reactor fue operada a contracorriente alimentando el lixiviado por la parte superior y el ozono en el fondo de la misma. Para las pruebas de transferencia de masa se manejaron cuatro diferente flujos de gas ozonado (0.2, 0.3, 0.4 y 0.6 L/min) y cuatro flujos de lixiviado (0.09, 0.12, 0.18, y 0.36 L/min). El reactor fue operado en forma continua por 60 min con tiempos de retención hidráulica de 5, 10, 15 y 20 min. Las concentraciones de ozono en fase gas (a la entrada y salida de reactor) y en la

fase líquida (ozono residual) se determinaron después de que el sistema alcanzó el equilibrio, asumiendo un flujo pistón y un mezclado ideal entre las dos fases (gas-líquido).

Para el cálculo del $k'_L a$ experimental se utilizó la ecuación general de transferencia de masa (Ec.3.4).

$$[O_3]_T = Q_G ([O_3]_{GE} - [O_3]_{GS}) = k'_L a \cdot \Delta V (\overline{[O_3]^*} - [O_3]_L) \quad \text{Ec.3.4}$$

Donde

$[O_3]_T$	transferencia de masa de ozono (mg/min)
$[O_3]_{GE}$	concentración de ozono en fase gas a la entrada (mg/L)
$[O_3]_{GS}$	concentración de ozono en fase gas a la salida (mg/L)
$[O_3]_L$	concentración de ozono en la fase líquida (mg/L)
$[O_3]^*$	concentración de ozono en la interfase (mg/L)
$(\overline{[O_3]^*} - [O_3]_L)$	concentración promedio a lo largo de la columna
Q_G	flujo de gas ozono (L/min)
ΔV	volumen de trabajo (L)
E	factor de aceleración
$k'_L a$	coeficiente volumétrico de transferencia de masa en presencia de reacción química (min^{-1}).

En esta ecuación, $k'_L a$ es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa en presencia de reacción química el cual considera la factor de aceleración E (ver Ec. 2.8), $k'_L a = E k_L a$.

La concentración de ozono en la interfase $[O_3]^*$ se calculó a partir de la ecuación de la presión parcial (Ec.3.5).

$$pp[O_3] = \frac{[O_3]_{GE}}{[O_3]_{GE} + \frac{1293}{29}} \cdot PT = \frac{He[O_3]^*}{55555} \quad \text{Ec. 3.5}$$

He es la constante aparente de Henry, 5190 atm/fracción molar de ozono en el líquido (Langlais *et al.*, 1991). PT es la presión total (atm) equivalente a la presión atmosférica de la ciudad de México (0.77 atm).

Con los datos experimentales de ozono en fase gas a la entrada y salida de la columna, las concentraciones respectivas de ozono en fase líquida en el equilibrio para cada una de las condiciones experimentales, el coeficiente volumétrico fue calculado finalmente con la Ec.3.6.

$$k'_L a = \frac{[O_3]_T}{\Delta V([O_3]^* - [O_3]_L)} \quad \text{Ec. 3.6}$$

En las Figuras 3.4 y 3.5 se presenta fotografías de una prueba típica de ozonación de lixiviados y la operación del sistema de contacto gas/líquido utilizado en las pruebas de transferencia de masa.

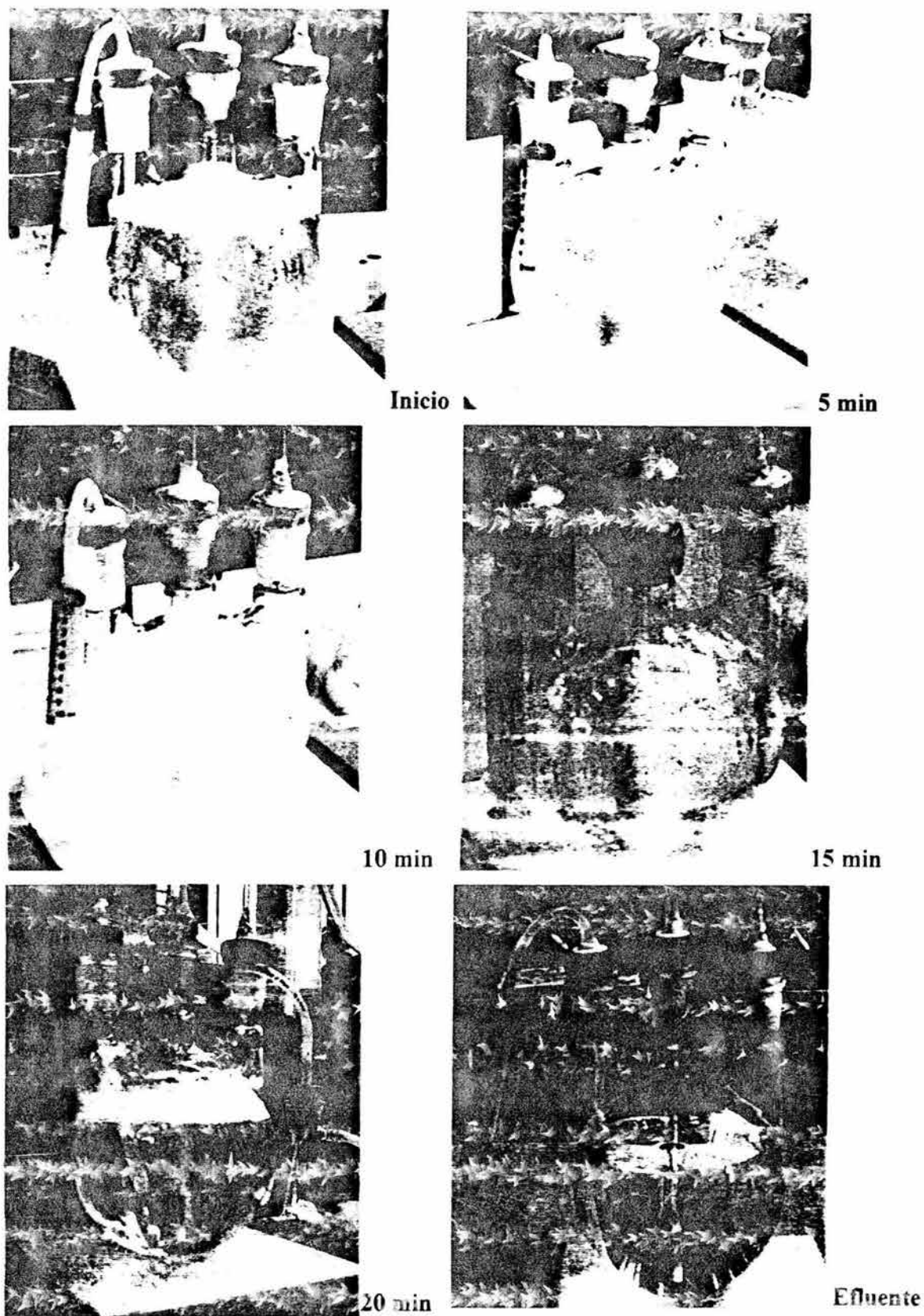


Figura 3.4 Desarrollo de una prueba de oxidación de lixiviados: experimento en reactor semicontinuo de tanque agitado de 1 L.

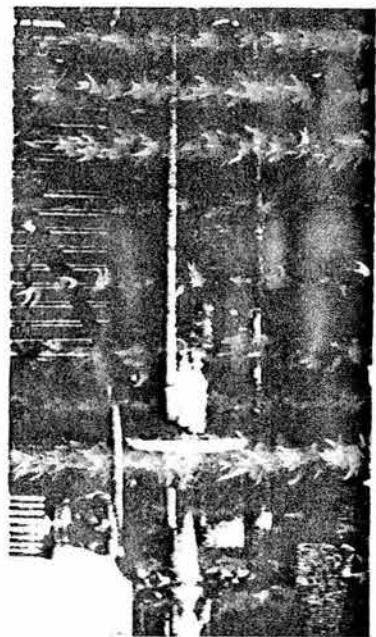
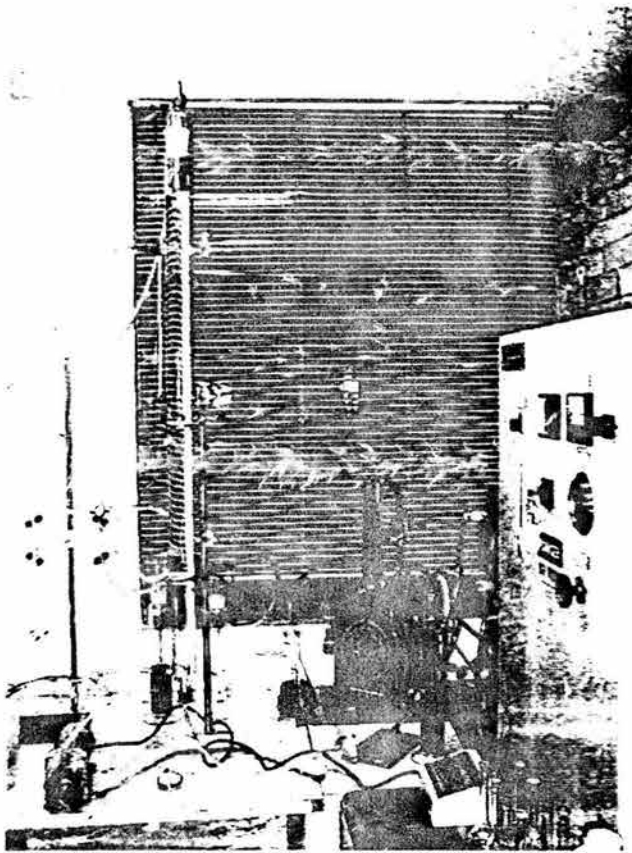


Figura 3.5 Transferencia de masa de ozono en lixiviados pretratados:
experimento en reactor tubular de 2 L con operación continua y a contracorriente.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Materia orgánica recalcitrante

4.1.1 Características fisicoquímicas generales del lixiviado

En la Tabla 4.1 se resumen las características fisicoquímicas generales de los lixiviados utilizados en el estudio. Los datos reportados corresponden a los valores máximos y mínimos obtenidos en los lixiviados de las diferentes fechas de muestreo.

Tabla 4.1 Características fisicoquímicas promedio del lixiviado (Lotes 1- 4).

Parámetro (mg/L, excepto donde se indique)	Intervalo
pH	8.5 - 9.0
Color (U Pt -Co)	1,300 - 8,300
Conductividad (μ mhos/cm)	12,000 - 40,000
Alcalinidad total como CaCO ₃	2,800 - 12,000
Sólidos disueltos totales (SDT)	7,300 - 16,000
Salinidad (g NaCl/L)	30 - 35
N-NH ₃	250 - 1,200
DQO ₅	980 - 4,580
DBO ₅ total	10 - 20
Cr	0.863 - 1.13
Fe	4.35 - 8.15
Pb	0.5
Ni	1.09
Zn	0.55 - 1.40

El pH del lixiviado, ligeramente alcalino (8.5-9.0), es controlado esencialmente por la alcalinidad del medio en forma de iones bicarbonatos (HCO₃⁻); indica también que los residuos sólidos se encuentran en la última etapa de estabilización. El lixiviado presentan una intensa coloración café-rojiza, típica de lixiviados estabilizados y atribuida a la presencia de sustancias húmicas de acuerdo a Artiola-Fortuny y Fuller (1982).

Los niveles de conductividad y de sólidos disueltos totales (SDT) son una medida indirecta de las elevadas concentraciones que se tienen en materia orgánica e iones disueltos (calcio, sodio, magnesio, etc.). Los SDT llegan a representar hasta 13 veces más la concentración que se reporta en lixiviados estabilizados (1,200 mg SDT/L). Esto último está estrechamente relacionado con los valores de salinidad (33 - 35 g/L), comparables a los de un agua de mar (35 - 40 g/L) y, producto de la mezcla que se da entre lixiviados y agua freática de la zona. La concentración de iones cloruro que se han cuantificado en estos lixiviados, alcanzan los 4000 mg/L (DGSU, 1997).

La alcalinidad (HCO_3^-) y los iones cloruro (Cl^-), por los niveles en los que éstos se encuentran, pueden afectar el desempeño de métodos de tratamiento como la coagulación y las reacciones de oxidación con ozono vía radicales libres, respectivamente.

La concentración de materia orgánica, expresada como DQO y DBO_5 así como la relación de estos parámetros ($\text{DBO}_5/\text{DQO} < 0.01$), corroboran el grado de estabilización de los lixiviados en estudio, tipificándolos como lixiviado estabilizados o “viejos”, de acuerdo con la clasificación Amokrane *et al.* (1997).

Los niveles de concentración de algunos metales que se cuantificaron como indicadores del grupo de los metales pesados (Cr, Fe, Pb, Ni y Zn), son comparables con aquellos que se han publicado en la literatura para lixiviados de rellenos sanitarios.

En la mayoría de los casos, los valores de los parámetros físicoquímicos, se encuentran en el orden de magnitud que se reporta en lixiviados estabilizados (ver Tabla 2.4, apartado 2.1). Cuando éstos se comparan con la normatividad internacional referente a la descarga de lixiviados a cuerpos de aguas (ver Tabla 1.2 apartado 1.0), parámetros como DQO, DBO_5 , nitrógeno amoniacal, metales (Cr, Pb, Ni, Zn), estarían por arriba ó en los límites de los valores permitidos. Con base en este análisis comparativo no obstante que en México no existe una norma para el control de lixiviados, es evidente que los lixiviados requieren de un tratamiento que permita un manejo ambiental seguro.

4.1.2 Distribución de tamaño de partícula

Parte de la materia orgánica recalcitrante de los lixiviados está conformada por partículas coloidales de 0.34 μm a 1.0 μm de tamaño, el mayor número de ellas presentan un tamaño promedio de 0.37 μm (Figura 4.1). Jensen y Christensen, (1999) encontraron partículas coloidales entre 0.001 μm a 1.2 μm y predominan las de 0.001 μm a 0.4 μm .

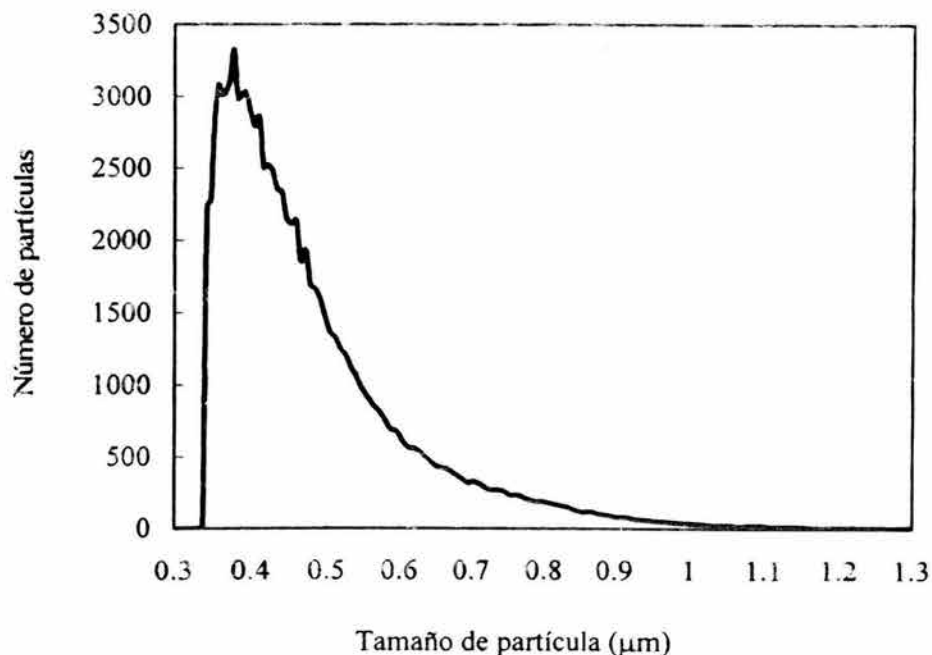


Figura 4.1 Distribución de tamaño de partícula en muestras del lixiviado crudo

4.1.3. Absorción en el espectro de luz UV-Visible

La materia orgánica recalcitrante y los constituyentes inorgánicos (principalmente sales) del lixiviado, exhiben un amplio espectro de absorción de luz entre 200 nm y 680 nm (Figura 4.2a) lo cual es un reflejo de la complejidad misma de estas corrientes, en cuanto a composición química se refiere. Tienen la propiedad de absorber principalmente en la región ultravioleta y visible del espectro UV-Vis, no muestra picos definidos que destaquen la presencia de algún grupo particular de compuestos orgánicos, sin embargo, cuando se compara con el espectro de un estándar de ácidos húmicos, como se muestra en Figura 4.2b, se puede ver que ambos presentan una gran similitud. Estos resultados coinciden con lo publicado por Chian y DeWalle (1997) y Artiola-Fortuny y Fuller (1982), quienes reportan que gran parte de la materia orgánica recalcitrante está constituida por estructuras complejas similares a las sustancias húmicas y, en particular, por ácidos húmicos.

En soluciones diluidas predomina la absorción de compuestos que absorben en la región ultravioleta, 200-250 nm (Figura 4.3).

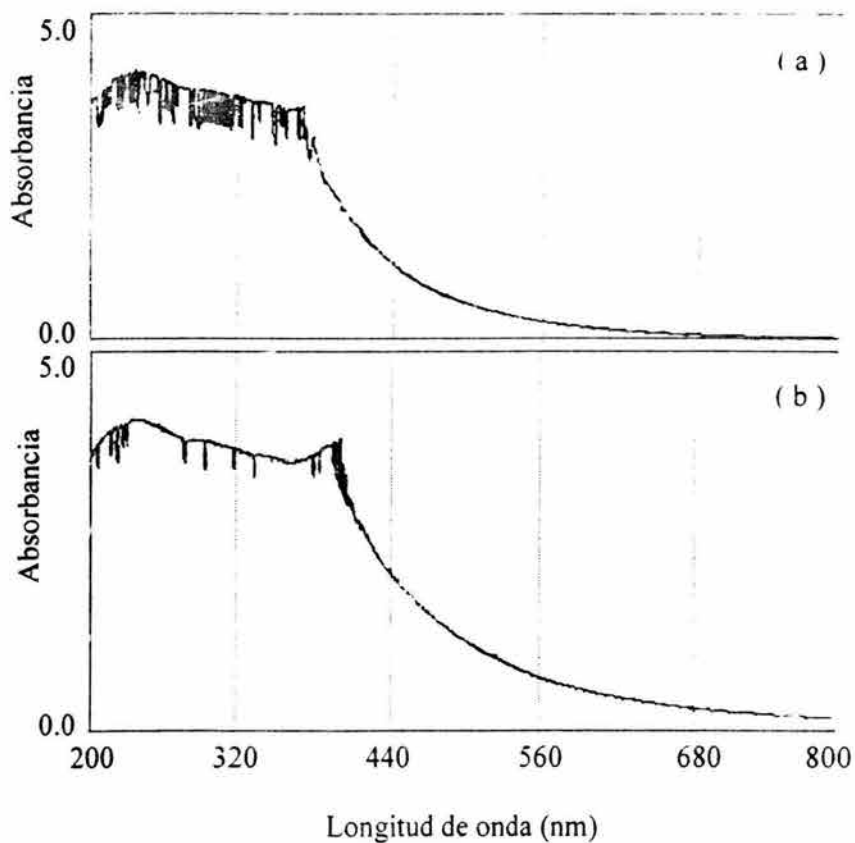


Figura 4.2 Espectro UV-Visible. (a) Lixiviado crudo, (b) Estándar comercial de ácidos húmicos.

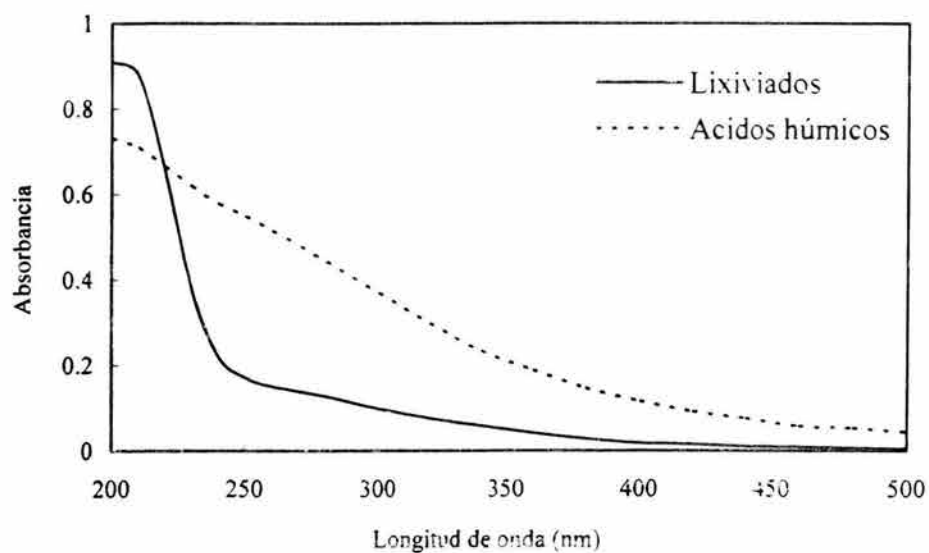


Figura 4.3 Espectro UV-Visible del lixiviado diluido (1:200) y estándar comercial de ácidos húmicos (100 mg/L).

4.2 Pretratamiento del lixiviado por coagulación

4.2.1 Efecto del acondicionamiento de lixiviado por acidificación-neutralización

El acondicionamiento de los lixiviados, por acidificación y neutralización, es un paso previo a la etapa de coagulación en el tren de tratamiento de la planta de lixiviados de Bordo Poniente. Consiste en aplicar ácido sulfúrico concentrado para bajar el pH inicial del lixiviado, de 8.5 a un valores < 2.5, seguido de la adición de hidróxido de sodio (32%) para elevarlo nuevamente a valores entre 8 y 9. Dado que este paso implica un consumo de reactivos y la incorporación de componentes adicionales al lixiviado, en este estudio se decidió evaluar el efecto que tiene sobre la coagulación.

Después de varios experimentos, se encontró que el acondicionamiento tiene como principal objetivo reducir los niveles elevados de alcalinidad del lixiviado, los cuales controlan los cambios de pH y el efecto de los coagulantes en el proceso de coagulación.

La alcalinidad es una característica fisicoquímica que puede ser atribuida principalmente a la presencia de iones bicarbonatos (HCO_3^-) considerando el pH de lixiviados (8.5-9). Durante la degradación anaerobia de los residuos sólidos, los principales productos son CH_4 y CO_2 . El CO_2 se transfiere con facilidad al agua, dando como resultado la formación de ácido carbónico, bicarbonato y finalmente los carbonatos de acuerdo a las siguientes reacciones:



Durante la acidificación del lixiviado ocurre el proceso inverso. El equilibrio de la reacción (4.3) se desplaza hacia la izquierda para formar en una primera etapa ácido carbónico (H_2CO_3). A medida que avanza la acidificación, el ácido carbónico es transformado en CO_2 , lo que explica la intensa formación de espuma al llegar a valores de pH entre 5 - 6. Dados los altos niveles de alcalinidad de los lixiviados (2,800-12,000 mg/L), la reacción hasta CO_2 y agua en un proceso lento que debe hacerse con precaución por lo violento de la reacción y por la generación de espuma.

Después de que la capacidad amortiguadora del lixiviado es abatida, el exceso de ácido sulfúrico es neutralizado con hidróxido de sodio, en una reacción típica ácido-base fuerte, para proveer al lixiviado de la alcalinidad necesaria (como OH) para la coagulación. En la Figura 4.4 se muestran los cambios de pH que experimenta el lixiviado así como los requerimientos de ácido y de base, respectivamente. Bajo condiciones controladas en laboratorio, el acondicionamiento demanda alrededor de 173 meq H₂SO₄/L lixiviado (8.5 g H₂SO₄/L) y 100 meq NaOH/L de lixiviado (4.0 g NaOH/L), para una alcalinidad inicial de (6,300 g/L como CaCO₃).

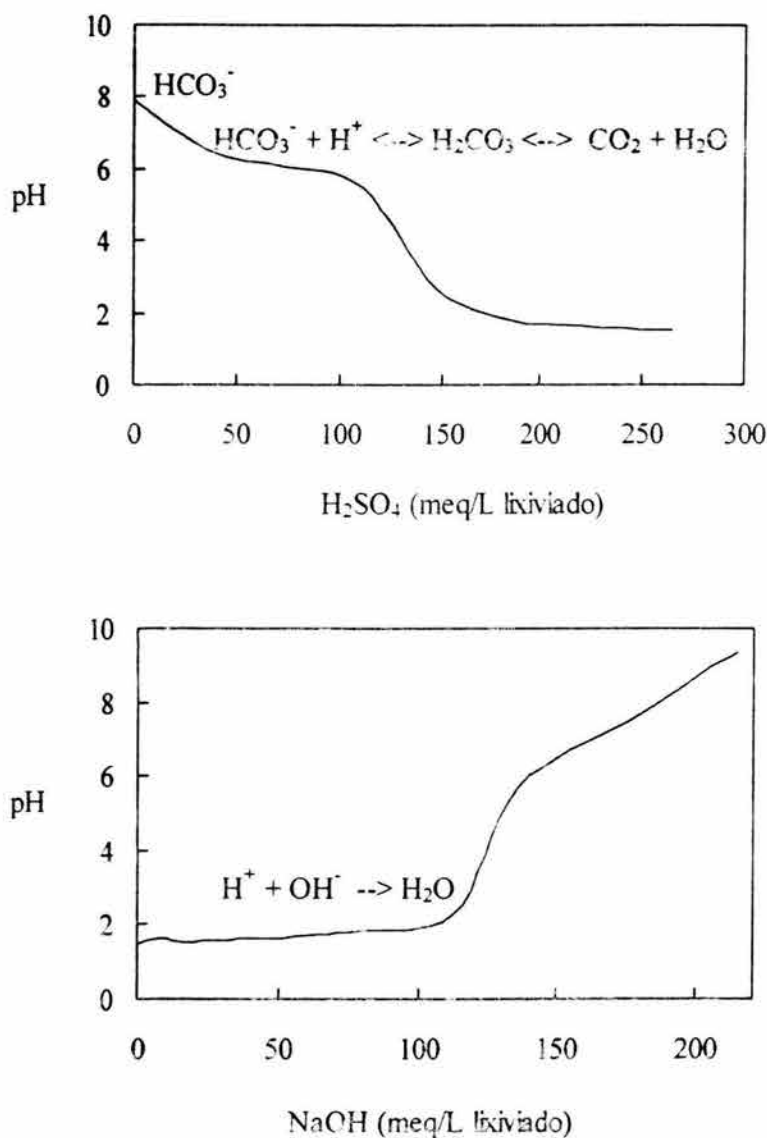
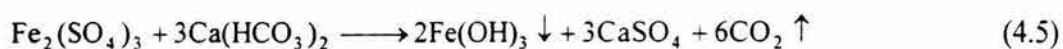
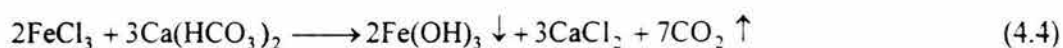


Figura 4.4 Comportamiento del pH durante el acondicionamiento del lixiviado.

El efecto del acondicionamiento del lixiviado en el proceso de coagulación fue evaluado mediante una serie de experimentos. Por una parte, se hicieron ensayos de coagulación, con cloruro férrico, sulfato férrico y policloruro de aluminio, sin acondicionar el lixiviado (coagulación directa). Por otro lado, la alcalinidad del lixiviado fue removida parcialmente con ácido sulfúrico concentrado, dejando sólo la cantidad necesaria para la reacción con el coagulante.

En el segundo caso, la relación alcalinidad/dosis de coagulante determinada experimentalmente fue: 0.58 mg CaCO₃/1mg Fe₂(SO₄)₃, 0.78 mg CaCO₃/1mg FeCl₃ y 1.58 mg CaCO₃/1 mg de policloruro de aluminio. Los valores teóricos reportados para sulfato férrico y cloruro férrico son: 0.57 mg CaCO₃/1 mg Fe₂(SO₄)₃•7H₂O, 0.92 mg CaCO₃/1 mg FeCl₃ (Cheremisinoff, 1995). La diferencia entre los datos teóricos y los encontrados experimentalmente, se atribuyen a la complejidad del lixiviado y los errores experimentales de medición.

En ambos casos se utilizaron lixiviados con bajo contenido de alcalinidad (2,833 mg/L como CaCO₃). Los resultados se muestran en la Figura 4.5, donde se puede notar que, en el caso del cloruro férrico y sulfato férrico, el control de la alcalinidad mejora notablemente su funcionamiento. La remoción de turbiedad aumenta de 0% a 60%, el color de 40% a 90% y DQO 20% a 45%. Esto significa que un exceso de alcalinidad, con respecto a la concentración de coagulante con la que estequiométricamente puede reaccionar, afecta negativamente la coagulación de los lixiviados. El cloruro férrico y el sulfato férrico reaccionan con la alcalinidad natural del agua de la siguiente manera:



El policloruro de aluminio es un coagulante que se ve menos afectado por los niveles de alcalinidad. Esto se puede atribuir básicamente a los iones de alta carga (5⁺ a 7⁺) que contiene este coagulante prepolimerizado, comparado con FeCl₃ y Fe₂(SO₄)₃ (3⁺).

Esta situación es similar a la que se presenta en el tratamiento de aguas residuales con altas concentraciones de coloides y alta alcalinidad, en donde la desestabilización de partículas coloidales, se da por adsorción y neutralización de cargas a pH neutros y pH ácidos (Weber, 1972). Bajo tales condiciones, se debe decidir entre utilizar altas dosis de coagulante, ya que el pH se mantiene en la región neutra por la alta alcalinidad, en donde la neutralización de carga es más difícil; o alternativamente, remover la alcalinidad y entonces desestabilizar las partículas coloidales con una baja dosis de coagulante en un pH

ácido. En el lixiviado utilizado en este estudio, más del 80% de la materia orgánica medida como DQO_T se encuentra soluble o formando coloides con tamaños de partícula menores a 0.45 μm, de acuerdo con pruebas de filtración en membranas de 0.45 μm de tamaño de poro y el análisis de distribución de tamaño de partícula.

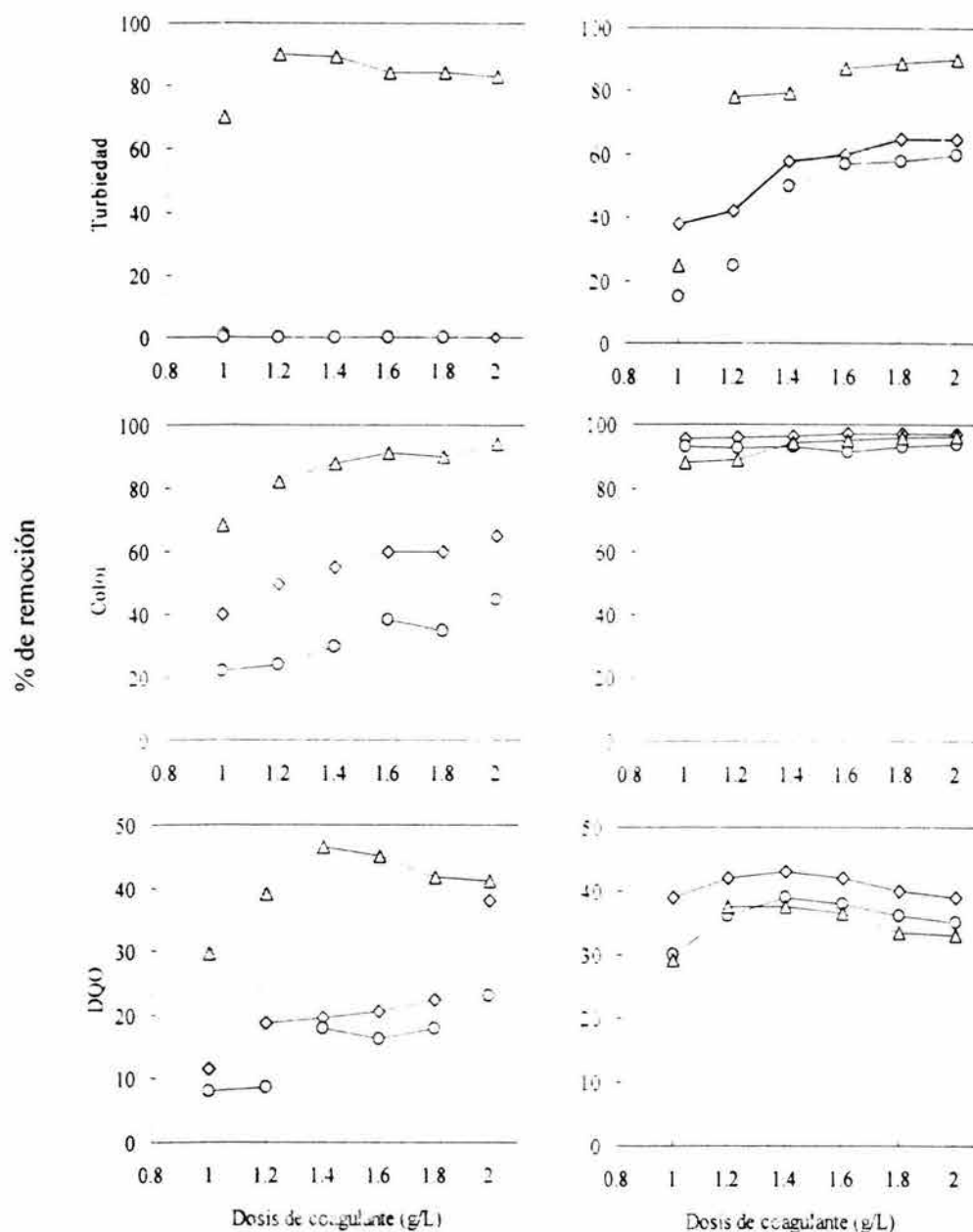


Figura 4.5 Efecto del control de la alcalinidad inicial en la coagulación del lixiviado. (◇) FeCl₃, (○) Fe₂(SO₄)₃ y (△) PCA. (a) Sin acondicionamiento, (b) acondicionado. Alcalinidad inicial de 2,833 mg CaCO₃/L.

Durante la coagulación con sulfato férrico y cloruro férrico, el pH inicial del lixiviado acondicionado (alrededor de 8.4) desciende a valores cercanos a 4 (Figura 4.6). Los resultados son buenos y se tienen remoción del 90% en color, 50% de turbiedad y cerca del 40% en DQO. Cuando el lixiviado no se acondiciona, el pH de coagulación se mantiene cercano a la neutralidad por efecto de la alcalinidad haciendo más difícil la desestabilización de los coloides y por ende menos eficiente el tratamiento por coagulación.

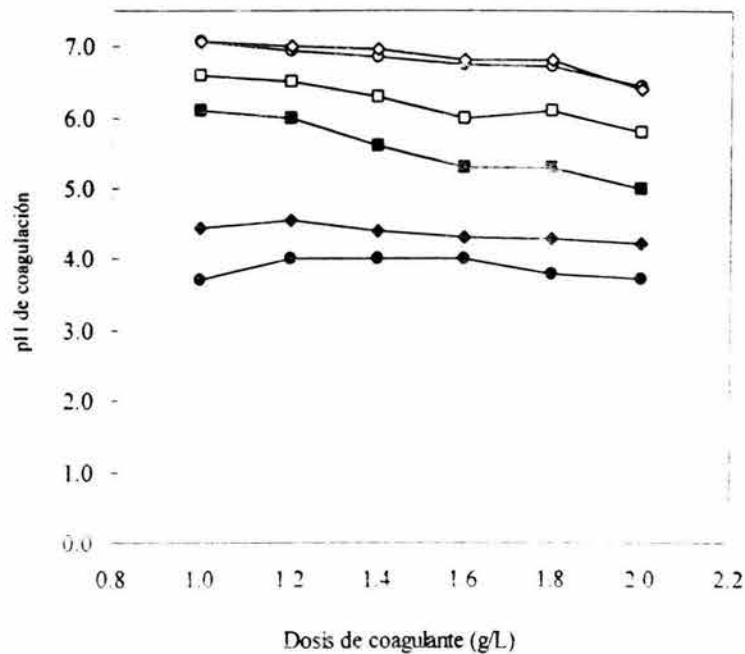


Figura 4.6 Modificaciones en el pH del lixiviado después de la aplicación del coagulante. Sin acondicionamiento: (◇) FeCl₃, (○) Fe₂(SO₄)₃, (□) PCA. Lixiviado acondicionado: (◆) FeCl₃, (●) Fe₂(SO₄)₃, (■) PCA.

Dado que el acondicionamiento resulta ser un paso necesario en la coagulación de lixiviados con alta alcalinidad, es importante optimar el consumo de ácido y de base en esta etapa. Dos son las posibles alternativas: 1) acidificar a pH entre 4.0 y 4.5 para remover el total de la alcalinidad y neutralizar a pH 8.5, y 2) realizar una remoción parcial de alcalinidad por acidificación a pH 5.8.

En el primer caso, es posible reducir el consumo de ácido en el orden de 2 g/L lixiviado y de base de 1 g/L. En el segundo caso, la reducción de ácido es de 3 g/L lixiviado, la etapa de neutralización se elimina y con ello se tiene un ahorro de hidróxido de sodio de 4 g/L de lixiviado. Los resultados de diferentes pruebas de coagulación demuestran que con ambas alternativas se obtienen las mismas eficiencias de remoción (40 - 65 % de DQO, 70 - 80% de turbiedad, 90 - 98 % de color). Sin embargo, desde el punto de vista operativo, resulta complicado el control del pH entre 5.5 - 5.8, dada la variabilidad que se tiene de este parámetro en esta zona de pH (Ver Figura 4.4).

4.2.2 Efecto del tipo de coagulante

Las mejores condiciones obtenidas por los experimentos realizados en un intervalo de dosis de 600 a 1500 mg/L y pH entre 4 - 6, se presentan en Tabla 4.2. La remoción de materia orgánica (~50% como DQO) es comparable con lo reportado para lixiviados de rellenos sanitarios (Qasim *et al.*, 1994; Amokrane *et al.*, 1997; Trebouet *et al.*, 2001). Los coagulantes de hierro presentan ligeras ventajas para remover color, turbiedad y DQO. Los de aluminio generan un mayor volumen de lodos, el costo de tratamiento es más caro en el caso del policloruro de aluminio, sin embargo, éste es un producto interesante de estudiar dado que se ve menos afectado por las concentración elevadas de alcalinidad

Tabla 4.2. Resultado del tratamiento con diferentes coagulantes comerciales.

Coagulante	pH de coagulación	% remoción			Volumen de lodos (ml/L)	Costo (\$/m ³)
		Color	Turbiedad	DQO		
*FeCl ₃	4.0	95	80	58	150	9
*Fe ₂ (SO ₄) ₃	4.0	92	77	49	150	7
*Al ₂ (SO ₄) ₃	5.7	76	54	41	450	2
**PCA	6.5	82	82	48	450	23

Valores iniciales: color: 8100 (U Pt-Co); turbiedad (90 UTN); DQO (3840 mg/L).

Dosis de coagulante: *1500 mg/L; **1200 mg/L.

4.2.3 Optimización del pretratamiento

El sulfato férrico y el policloruro de aluminio se seleccionaron para el pretratamiento de lixiviados por coagulación. La dosis de coagulante, el pH y el tiempo de mezcla lenta, fueron evaluadas como variables independientes del proceso, aplicando un diseño de experimentos factorial de tipo $N=2^k$ (ver detalles en el Anexo 1). En la Tabla 4.3 se presentan las ecuaciones que describen la remoción de DQO y color respectivamente, de acuerdo a un modelo polinomial de primer orden, en donde x_1 , x_2 y x_3 , representan la dosis de coagulante, el pH y el tiempo de mezcla lenta respectivamente, en unidades codificadas.

Con estas ecuaciones se simularon diferentes condiciones experimentales de tratamiento en los intervalos establecidos para cada variable, para obtener las mejores condiciones del proceso.

Tabla 4.3. Ecuaciones que describen la remoción de color y DQO

	Modelo polinomial	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$y_1 \text{ DQO (mg/L)} = 2825 + 264x_1 - 241x_2 + 102x_3$ $+ 145x_1x_2 - 12x_1x_3 + 96x_2x_3 + 15x_1x_2x_3$	Ec.4.1
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$y_2 \text{ DQO (mg/L)} = 1940 - 5x_1 - 354x_2 - 28x_3 + 106x_1x_2$ $- 70x_1x_3 - 19x_2x_3 - 16x_1x_2x_3$	Ec. 4.2
PCA	$y_3 \text{ Color (U Pt-Co)} = 7566 + 314x_1 - 279x_2 + 99x_3$ $+ 240x_1x_2 - 105x_1x_3 + 99x_2x_3 - 120x_1x_2x_3$	Ec. 4.3
PCA	$y_4 \text{ Color (U Pt-Co)} = 7443 + 145x_1 - 312x_2 - 62x_3 + 781x_2$ $+ 89x_1x_3 - 56x_2x_3 + 72x_1x_2x_3$	Ec. 4.4

Los coeficientes de las variables independientes indican que la coagulación de lixiviados depende en orden de importancia de: el pH de coagulación, la dosis de coagulante y en menor grado del tiempo de mezcla lenta. En el caso del sulfato férrico, las dos primeras variables, muestran una relación importante entre sí que afecta la remoción de DQO. Con el policloruro de aluminio la coagulación se ve más afectada por el pH. En las Figura 4.7 y Figura 4.8 se puede observar el efecto de las variables más importante del proceso, pH y dosis de coagulante, en la remoción de DQO y color respectivamente, para los dos coagulantes.

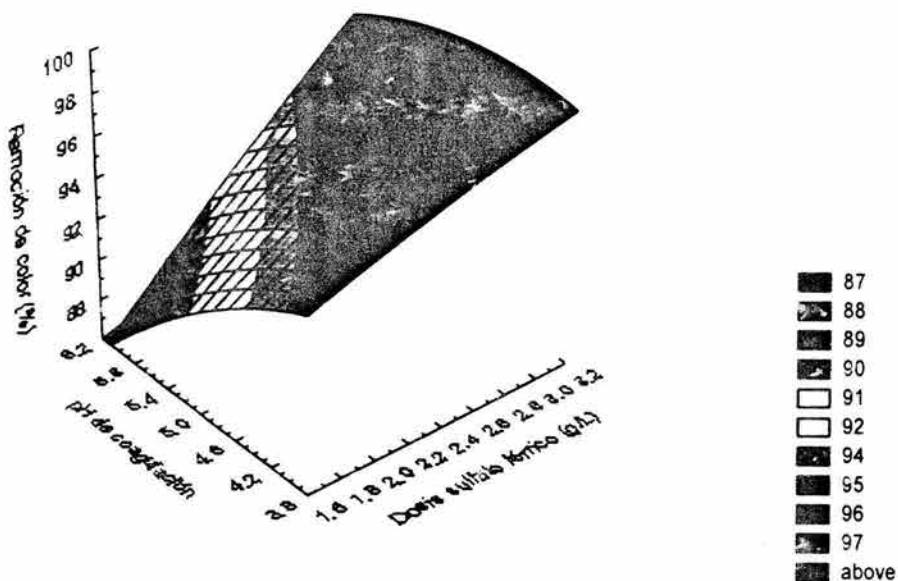
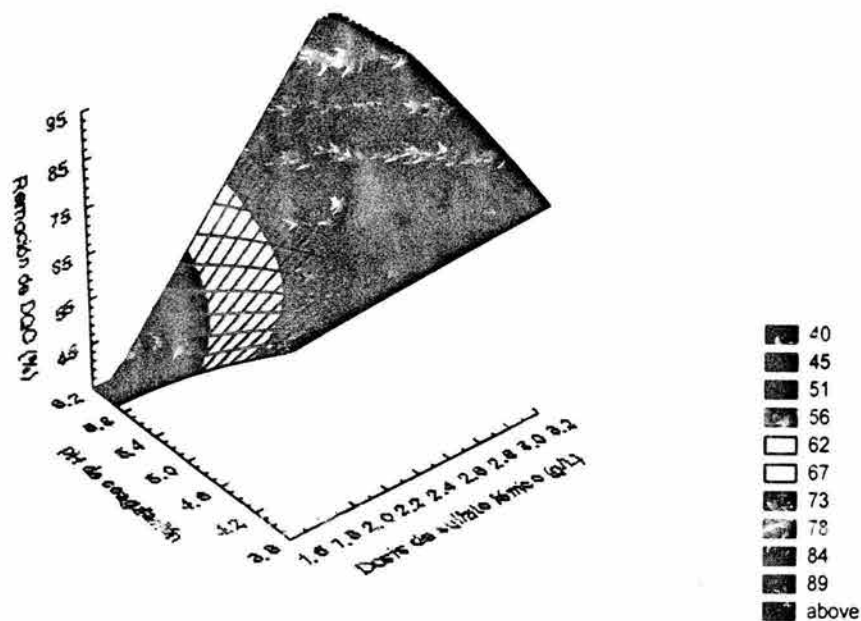


Figura 4.7 Efecto del pH y la dosis de sulfato férrico en la remoción de DQO y color. Los gráficos fueron construídos con los datos obtenidos a partir de las ecuaciones polinomiales de primer orden que describen la remoción de cada uno de los parámetros (Ver anexo 1)

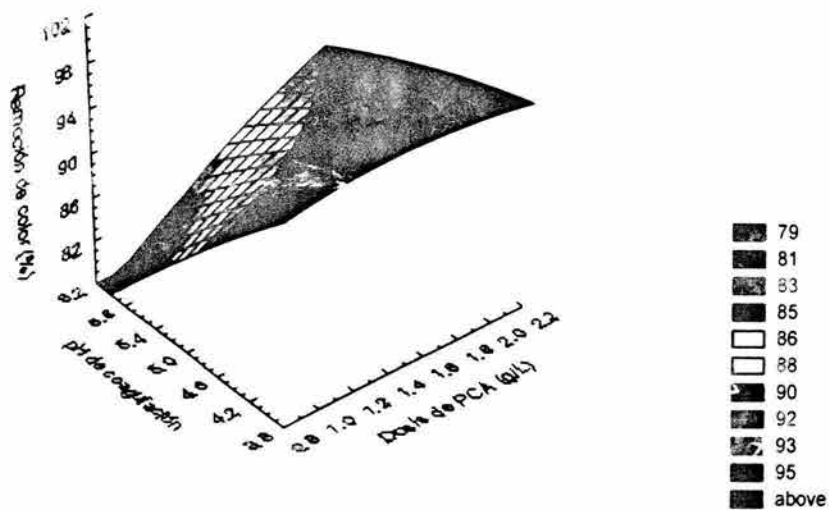
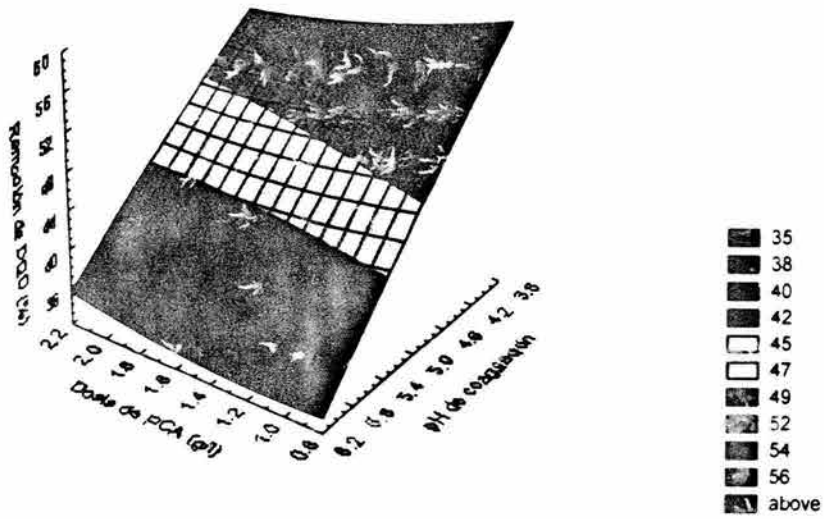


Figura 4.8 Efecto del pH y la dosis de policloruro de aluminio en la remoción de DQO y color. Los graficas fueron construías con los datos obtenidos a partir de las ecuaciones polinomiales de primer orden que describen la remoción de cada uno de los parámetros (Ver anexo 1)

Bajo las mejores condiciones de coagulación es posible remover el 96% del color del lixiviado y 67% de la DQO. En la tabla 4.4 se enlistan las condiciones de tratamiento que se recomiendan para el proceso, las cuales se obtuvieron a partir de los resultados de simulación los cuales fueron corroborados experimentalmente.

De los coagulantes evaluados, sulfato férrico es el más recomendable para el tratamiento de los lixiviados utilizados en este estudio. Además de su eficiencia para remover materia orgánica recalcitrante, genera tres veces menos volumen de lodos (1.5% v/v) y el costo de tratamiento del lixiviado es del orden de la mitad comparado con el policloruro de aluminio.

Tabla 4.4. Condiciones óptimas de operación para el proceso de coagulación previo acondicionamiento del lixiviado.

Condiciones	% de remoción	
	Color	DQO
Lixiviado crudo	7433	4580
Sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$ pH: 4 - 5, dosis: 2400 mg/L y tiempo 30 min	93 - 96 %	65 - 67 %
Policloruro de aluminio (PAC) pH: 5 - 6, dosis: 1250 mg/L y tiempo 30 min	90 - 96 %	45 - 55 %

Las eficiencias de remoción de DQO obtenidas con sulfato férrico, son significativamente mayores a las que reportan Amokrane *et al.*, (1997) y Trebouet *et al.*, (2001) para cloruro férrico y sulfato de aluminio, respectivamente (Tabla 4.5).

Otra diferencia importante es que los lixiviados acondicionados demandan 50% o menos dosis de coagulante que los no acondicionados, lo cual se atribuye básicamente al control de la alcalinidad inicial del lixiviado, como se discutió anteriormente.

El control de la alcalinidad por medio de la acidificación tiene ventajas importantes. El ácido sulfúrico reacciona con la alcalinidad en una relación 1:1 y es tres veces más económico que el sulfato férrico, el cual reacciona en una relación 2:1 con la alcalinidad (Cheremisinoff, 1995).

Tabla 4.5 Remoción de materia orgánica recalcitrante por coagulación en lixiviados

Coagulante	Dosis (mg/L)	DQO inicial (mg/L)	DQO residual (mg/L)	Remoción (%)	Referencia
FeCl ₃	5677	4100 ^(a)	1845	55	Amokrane <i>et al.</i> , 1997
Al ₂ (SO ₄) ₃	5985		2378	42	
FeCl ₃	4357	2150 ^(a)	967	55	Trebouet <i>et al.</i> , 2001
Fe ₂ (SO ₄) ₃	2400	4580 ^(b)	1511	67	Este trabajo
PAC	1250		1923	58	

^(a) Lixiviado sin acondicionamiento; ^(b) Lixiviado acondicionado

El acondicionamiento previo puede considerarse como una alternativa al esquema tradicional de tratamiento de lixiviados por coagulación y como una contribución importante de este trabajo de investigación. Al final de esta primera etapa del estudio, se puede concluir que la coagulación como un paso previo a la oxidación con ozono, es un método eficiente y selectivo para remover materia orgánica recalcitrante.

4.2.4 Efecto de la coagulación sobre la materia orgánica recalcitrante

La coagulación juega un papel importante en la remoción de la materia recalcitrante que se encuentra en estado coloidal en los lixiviados. De acuerdo con el análisis de distribución de tamaño de partícula (Figura 4.9), el tratamiento con policloruro de aluminio y sulfato férrico respectivamente, reduce en un 40% la fracción coloidal comprendida entre 0.34 y 0.5 μm .

Además de tener un efecto significativo sobre los coloides que en mayor número se encuentran en el lixiviado (0.38 μm), en términos globales, sulfato férrico remueve un mayor número de las partículas en el intervalo de 0.34 a 1.0 μm ; del orden del 35%, comparado con el 27% que se obtiene con policloruro de aluminio.

El análisis de distribución de tamaño de partícula confirma que el sulfato férrico es el coagulante más efectivo para remover la materia coloidal del lixiviado estabilizado. Este tipo de análisis no sólo puede ser utilizado para caracterizar la materia coloidal de los lixiviados, sino que además, puede ser utilizado como una herramienta de control y evaluación del proceso de coagulación.

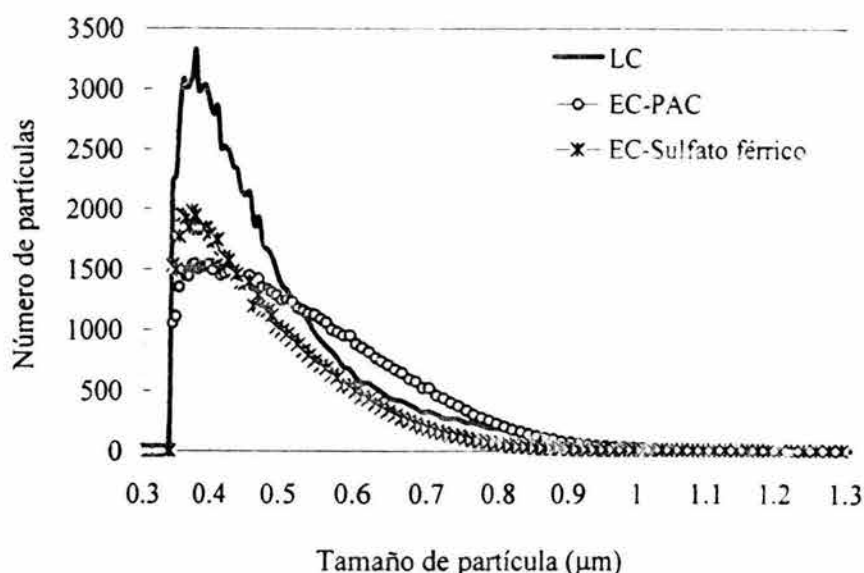


Figura 4.9 Remoción de partículas coloidales por coagulación. Lixiviado crudo (LC), lixiviado tratado con policloruro de aluminio (EC-PAC), lixiviado tratado con sulfato férrico (EC- sulfato férrico).

Por otro lado, la fracción orgánica removida por coagulación con sulfato férrico, fue analizada por espectrofotometría de infrarrojo (IR) para obtener información acerca de su composición química. En la Figura 4.10 se muestra el espectro IR resultante y se compara además con el de un estándar comercial de ácidos húmicos (B) (Humic acid Fluka Chemika), el cual fue sometido al mismo procedimiento analítico.

Se puede observar en esta figura que, en general, ambos espectros guardan una significativa similitud entre sí. Esto nos indica que parte de la materia orgánica recalcitrante está conformada por estructuras orgánicas similares a las sustancias húmicas las cuales pueden ser removidas en una etapa de coagulación. Estos resultados coinciden con lo reportado por otros autores (Chian, 1997; Artiola-Fortuny y Fuller, 1982) respecto a la composición química de la materia orgánica recalcitrante de lixiviados estabilizados.

El color es una característica fisicoquímica que ha sido atribuida a la presencia de sustancias húmicas (Artiola-Fortuny y Fuller, 1982) en lixiviados. Por lo tanto, el alto porcentaje de remoción de color (96%) que se obtiene por coagulación (ver Tabla 4.4. Pág. 62), puede ser considerado como un elemento adicional que refuerza los resultados de remoción e identificación de dichas sustancias.

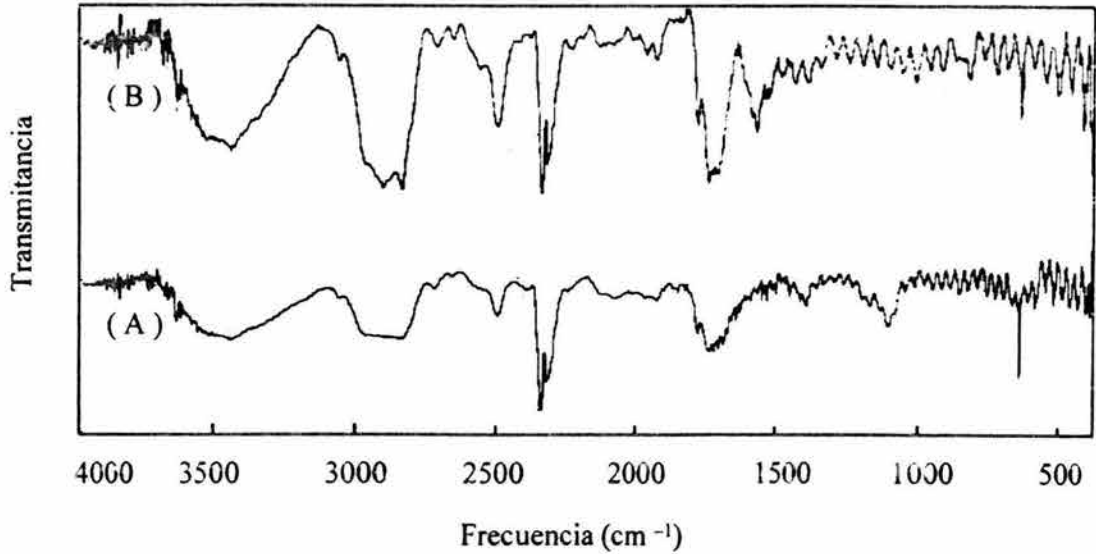


Figura 4.10 Espectro IR de la materia orgánica removida por coagulación (A) comparado con el de un estándar comercial de ácidos húmicos (B).

La remoción de sustancias húmicas por coagulación ha sido previamente reportada en el tratamiento de aguas naturales (O'Melia *et al.*, 1999; Bjørnar, 1999). En lixiviados de rellenos sanitarios no existe a la fecha información al respecto, por lo tanto, los resultados de remoción de sustancias húmicas y su identificación pueden ser considerados como un aporte importante de este trabajo de investigación.

Los resultados de esta primera etapa del estudio indican que el efecto de la coagulación sobre la materia recalcitrante se traduce en: la remoción de hasta un 67% de la materia orgánica recalcitrante (en su mayoría ácido húmicos) medida como DQO y, 96% del color inicial de los lixiviados.

4.3 Transformación de la materia orgánica recalcitrante soluble con ozono

La transformación de materia orgánica recalcitrante con ozono se evaluó mediante el análisis de los siguientes parámetros: decoloración del lixiviado, remoción de materia orgánica recalcitrante, formación de productos biodegradables y caracterización de grupos funcionales de subproductos.

4.3.1 Decoloración del lixiviado

La decoloración de lixiviados con ozono ya ha sido reportada en otros estudios, aunque las causas que la originan y los posibles mecanismos de reacción no han sido abordados. En la Tabla 4.6 se dan las características fisicoquímicas de las diferentes muestras de lixiviados que se utilizaron en esta prueba, incluyendo las de un caso publicado en la literatura (Huang *et al.*, 1993) para fines comparativos.

Tabla 4.6 Lixiviados utilizados para evaluar el efecto del ozono en la remoción de color

pH de reacción y propiedades fisicoquímicas	Lixiviado				
	BP	BP1	BP2	SF	FK
Tipo de lixiviado	Estabilizado	Tratado	Tratado	Joven	Estabilizado
pH de oxidación	8.9	8.5	8.5	8.8	8.1
Color inicial (U Pt-Co)	1515	243	126	1500	1500
DQO inicial (mg/L)	1094	1788	1250	1800	1840
Alcalinidad (CaCO ₃ mg/L)	2733	0	0	500	5100

BP: Lixiviado salino diluido (1:3), relleno sanitario Bordo Poniente

BP1: Lixiviado salino tratado con PAC, relleno sanitario Bordo Poniente

BP2: Lixiviado salino tratado con Fe₂(SO₄)₃, relleno sanitario Bordo Poniente

SF: Lixiviado crudo diluido (1:20), relleno sanitario Santa Fe.

FK: Lixiviado crudo, relleno sanitario Fresh Kill, San Francisco USA (Huang *et al.*, 1993)

En la Figura 4.11 se comparan los resultados de remoción de color en función de la dosis de ozono. En la mayoría de los casos el color prácticamente se elimina con dosis de 0.3 a 0.5 mg O₃/mg DQO a pesar de que las características fisicoquímicas de los lixiviados son diferentes.

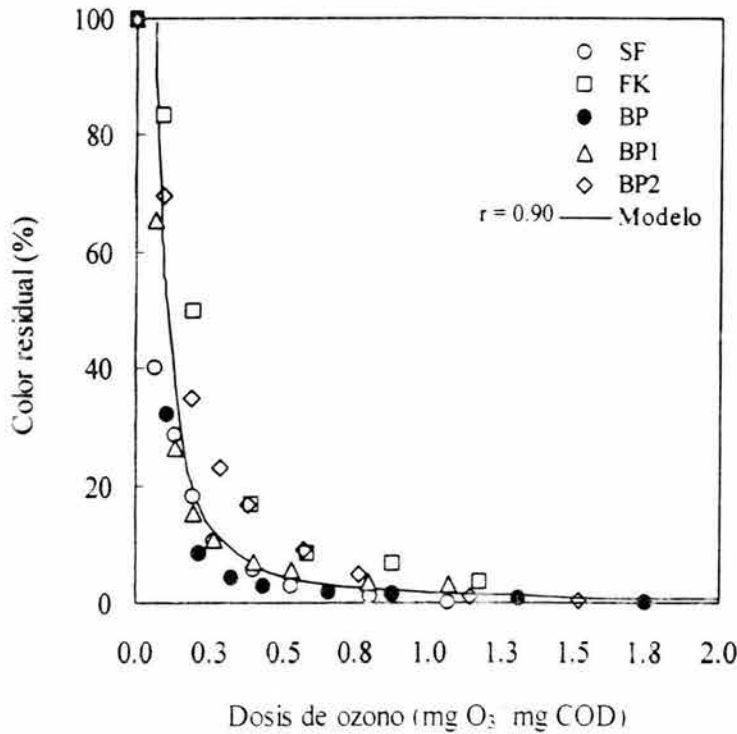


Figura 4.11 Decoloración de lixiviados de rellenos sanitarios con ozono en reactor semicontinuo de tanque agitado. Lixiviados estabilizados salinos crudos y tratados (BP, BP1, BP2); lixiviados jóvenes y estabilizados (SF, FK).

Se observa también en la Figura 4.11 que independientemente del tipo y fuente del lixiviado (joven, estabilizado, lixiviado salino crudo o tratado), la decoloración sigue un mismo patrón de comportamiento. Esto sugiere que el ozono oxida estructuras químicas con enlaces similares y que por lo tanto, el color se puede atribuir a un grupo específico de compuestos orgánicos.

En términos generales, la decoloración de lixiviados de rellenos sanitarios se puede ajustar a un modelo exponencial en función de la dosis de ozono, Ec.4.5.

$$\text{Color (\%)} = 1.30 D[\text{O}_3]^{-1.58} \quad (r = 0.90) \quad \text{Ec.4.5}$$

De acuerdo con resultados de identificación obtenidos en la primera etapa del estudio (ver Figuras 4.2 y 4.10 respectivamente) y la información que existe acerca de la composición química de la materia orgánica recalcitrante (Artiola-Fortuny y Fuller, 1982), la decoloración del lixiviado está fuertemente asociada a la oxidación química de las sustancias húmicas. La estructura poliaromática y los grupos cromóforos (ver Capítulo 2, Figuras 2.3 y 2.4) responsables del color que imparten dichas sustancias, reaccionan fácilmente con el ozono dado que contienen enlaces no saturados, modificando con ello sus propiedades para absorber la luz ultravioleta y visible.

La disminución de la absorbancia de los lixiviados en la región ultravioleta (Figura 4.12), se puede considera como otro elemento de prueba. Ambos cambios fisicoquímicos y estructurales son experimentados por las sustancias húmicas cuando son oxidadas con ozono de acuerdo con lo publicado por Langlais *et al.*, (1991).

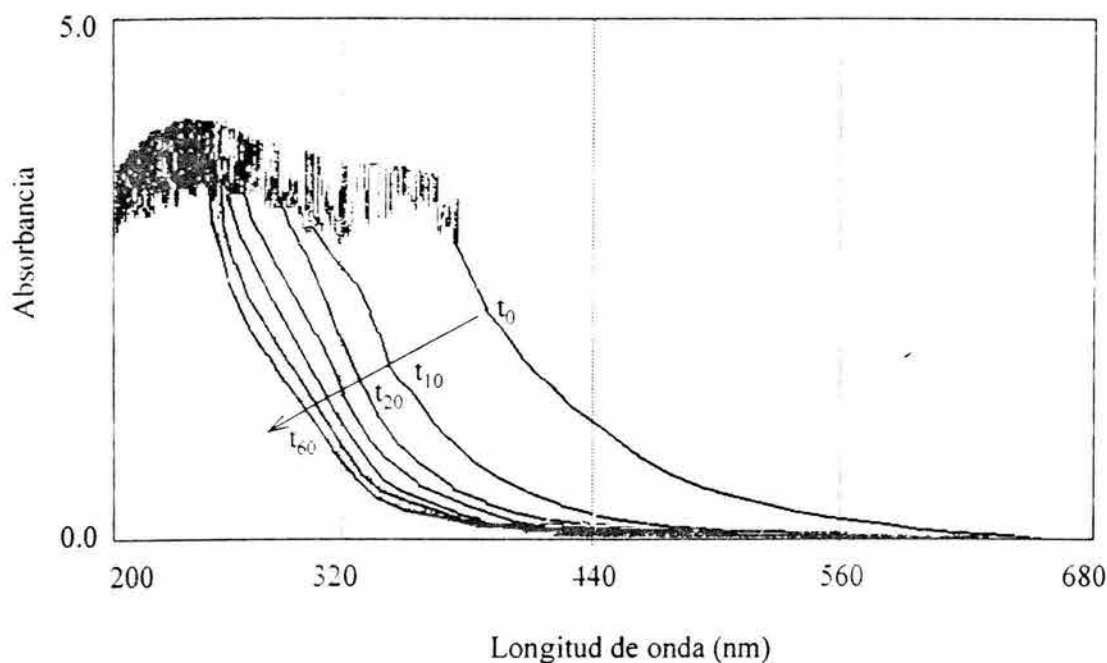


Figura 4.12 Efecto del ozono en las propiedades de absorción de lixiviados crudos. t_0 , t_{10} , t_{20} ... t_{60} : tiempo de ozonación

4.3.2 Remoción de la materia orgánica recalcitrante soluble

El abatimiento de la DQO en el lixiviado fue considerado como una medida indirecta de la transformación de la materia orgánica recalcitrante a CO_2 por oxidación con ozono. Los ensayos de oxidación se llevaron a cabo con lixiviados pretratados por coagulación. En una primera etapa se seleccionaron dos valores de pH inicial de reacción (5.0 y 9.0), sin control durante la prueba, con objeto de determinar el efecto de esta variable en la remoción de materia orgánica recalcitrante.

Como se muestra en la Figura 4.13, el efecto del pH inicial es poco significativo en el intervalo de prueba evaluado. Durante el período de oxidación el pH disminuye ligeramente de 1-2 unidades como resultado de la formación de subproductos de ozonación (ácidos carboxílicos).

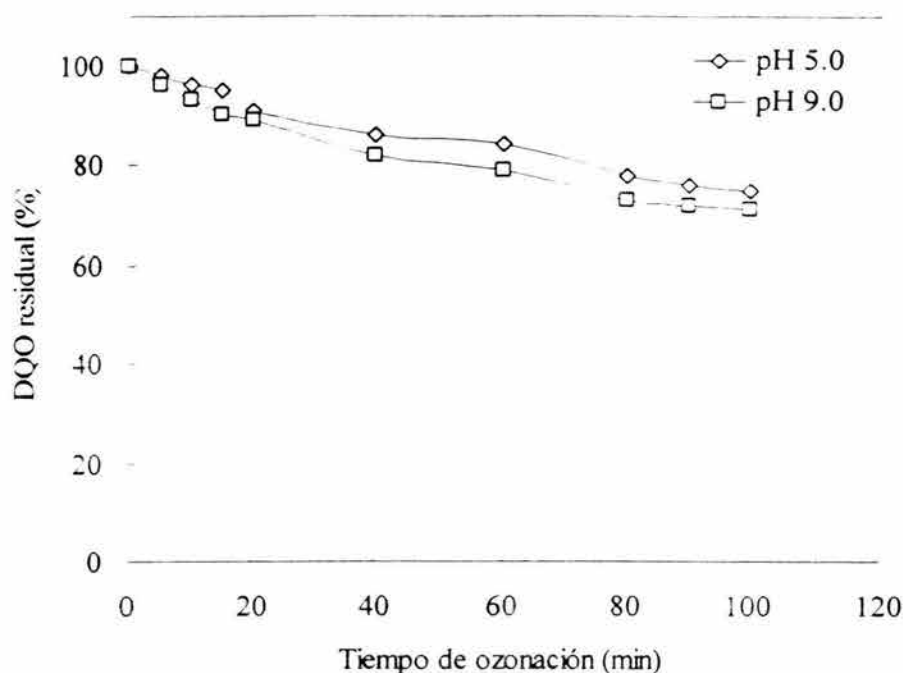


Figura 4.13 Efecto del pH en la remoción de materia recalcitrante con ozono a partir de lixiviados tratados por coagulación, en reactor semicontinuo de tanque agitado de 1L. DQO inicial = 1,250 mg/L. $[\text{O}_3]_{\text{GE}} = 25 \text{ mg O}_3/\text{L gas}$. $Q_G = 1 \text{ L/min}$.

El pH es una variable que puede contribuir a la oxidación de compuestos orgánicos. Los radicales OH⁻ promueven la descomposición del ozono a radicales libres los cuales son menos selectivos y más rápidos para oxidar (reacción por radicales libres). Por otro lado, el pH puede modificar el estado iónico de los compuestos (forma disociada o protonada y forma no disociada) haciendo más rápida la velocidad de reacción del ozono (Langlais *et al.*, 1991; Hoigné y Bader 1983). Sin embargo, dada la complejidad y diversidad de compuestos orgánicos que están presentes en los lixiviados, dichos efectos no se manifestaron en la remoción de DQO.

Considerando un tratamiento biológico posterior o la posible descarga a un cuerpo de agua del lixiviado tratado, es recomendable llevar a cabo la ozonación a un valor de pH inicial entre 8-9, tomando en cuenta la disminución de 1 a 2 unidades por efecto del tratamiento.

La remoción de materia orgánica recalcitrante y el consumo de ozono se determinó mediante pruebas de oxidación a pH inicial de 9.0, cuantificando el abatimiento de la DQO y la concentración de ozono en fase gas (a la entrada y salida del reactor) y el ozono residual (fase acuosa) durante el proceso de ozonación (Tabla 4.7).

Tabla 4.7 Valores experimentales de DQO y concentraciones de ozono durante la oxidación de lixiviados en reactor semicontinuo de tanque agitado de 1 L.

Tiempo de ozonación (min)	Dosis de ozono $\left(\frac{\text{mg O}_3}{\text{mg DQO}}\right)$	$\bar{[O_3]}_{GS}$ $\left(\frac{\text{mg O}_3}{\text{L gas}}\right)$	$\bar{[O_3]}_L$ $\left(\frac{\text{mg O}_3}{\text{L lix.}}\right)$	C[O ₃] $\left(\frac{\text{mg O}_3}{\text{L lix.}}\right)$	DQO residual (mg/L)
0	0.00	49.2	0.00	0	1058 ± 55
20	0.34	31.2	0.17	360	950 ± 50
40	0.70	30.6	1.44	743	873 ± 49
60	1.02	31.2	1.58	1079	823 ± 37
80	1.31	31.8	1.58	1390	762 ± 60
120	1.77	33.6	1.77	1870	704 ± 54

V = 1L (lixiviado tratado por coagulación); [O₃]_{GE} = 49.2 mg/L; Q_G = 1 L/min; pH = 9 (inicial sin control durante la reacción); $\bar{\cdot}$: promedio de dos experimentos; $\bar{\bar{\cdot}}$: promedio de tres experimentos.

Para lograr cambios significativos en la remoción de DQO, como una medida indirecta de la transformación de materia orgánica recalcitrante a CO_2 , se requieren concentraciones de ozono superiores a $1 \text{ mg O}_3/\text{mg DQO}$ y períodos prolongados de ozonación. Después de 120 min de ozonación continua (equivalente a una dosis de $1.7 \text{ mg O}_3/\text{mg DQO}$), tan sólo se logra abatir en un 33% la DQO de la materia orgánica recalcitrante soluble remanente de la etapa de coagulación (Figura 4.14).

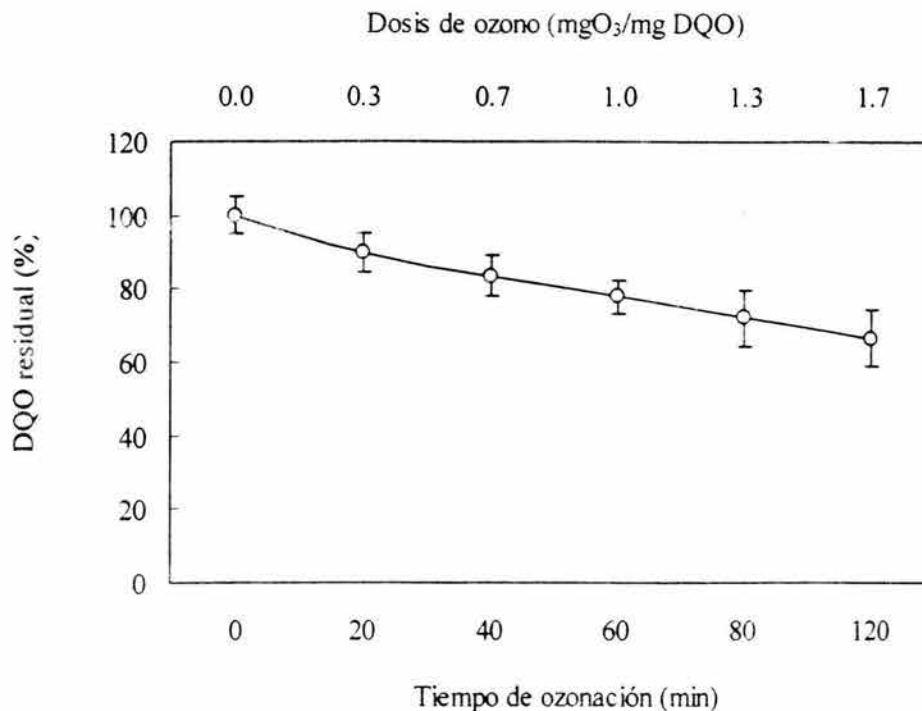


Figura 4.14 Remoción de materia recalcitrante con ozono en lixiviados tratados por coagulación, en reactor semicontinuo de tanque agitado de 1L. pH inicial de reacción 8.5 - 9.0.

Como lo muestra la Tabla 4.8, los resultados no son diferentes de lo publicado en otros estudios (Huang *et al.*, 1993, Qasim y Chiang, 1994, Schulte *et al.*, 1995, Imai *et al.*, 1998). El porcentaje de remoción de DQO, se encuentra dentro de la media reportada ($37 \pm 8 \%$) para este tipo de proceso. Las dosis de ozono en la mayoría de los estudios, se encuentran en el orden de $1.5 \pm 0.4 \text{ mg O}_3/\text{mg DQO}$ y tiempos de ozonación mayores a 2 h.

Tabla 4.8. Remoción de DQO de lixiviados estabilizados por ozonación

Referencia	DQO (mg/L)	$\frac{DBO_5}{DOQ}$	Tiempo de ozonación (min)	Desis $\frac{mg O_3}{mg DOQ}$	Remoción de DQO (%)
Schulte <i>et al.</i> , 1995	760		60	1.0	40
Huang <i>et al.</i> , 1993	1610	0.060	60	1.3	44
Imai <i>et al.</i> , 1998	151	0.050	120	2.0	32
Qasim y Chiang, 1994	627		180	1.9	48
Qasim y Chiang, 1994	1250		180	1.4	37
Qasim y Chiang, 1994	139	0.040	240	1.0	22
Este estudio	1058	0.003	120	1.7	33
	799 ± 550	0.038 ± 0.025	137 ± 67	1.5 ± 0.4	37 ± 8

* Lixiviado crudo; ** Lixiviado tratado biológicamente; + no se indica

Otro aspecto por destacar de la oxidación de lixiviados es el alto consumo de ozono que se tiene durante el tratamiento. En este estudio, éste se da en los primeros 60 min de tratamiento como se aprecia en la curva de demanda de ozono de la Figura 4.15. Después de los 20 min, la concentración residual aumenta hasta alcanzar valores entre 1.4 mg O₃/L y 1.8 mg O₃/L.

Bajo las condiciones de reacción evaluadas y al término de un periodo de tratamiento de 120 min, la demanda de ozono fue de 1,870 mg O₃/L.

La concentración de ozono que se consume en el proceso de oxidación, contrasta con los resultados de remoción de materia orgánica. La tasa de remoción de DQO y la de consumo de ozono, no guardan una relación directa entre sí (Figura 4.16). La velocidad con la que la materia orgánica está siendo removida, disminuye en un 44% (de 5.4 mg DQO/min a 3.0 mg DQO/min) durante el tratamiento, mientras que el consumo de ozono sólo se reduce en un 13% (de 18 O₃/min a 16 mg O₃/min); la tasa de consumo de ozono es de 3 a 5 veces mayor que la de remoción de DQO.

Estos resultados indican una baja reactividad del ozono con los compuestos orgánicos recalcitrantes, lo que explica, el decremento de la tasa de remoción de DQO y el bajo porcentaje de remoción de materia orgánica (33% como DQO).

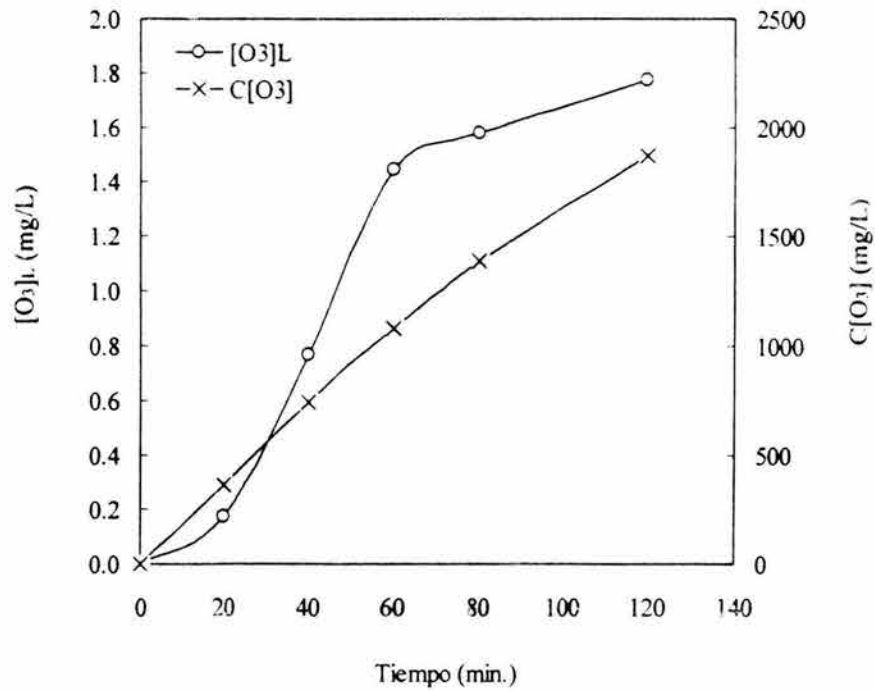


Figura 4.15 Curva demanda de ozono de lixiviados pretratados por coagulación.

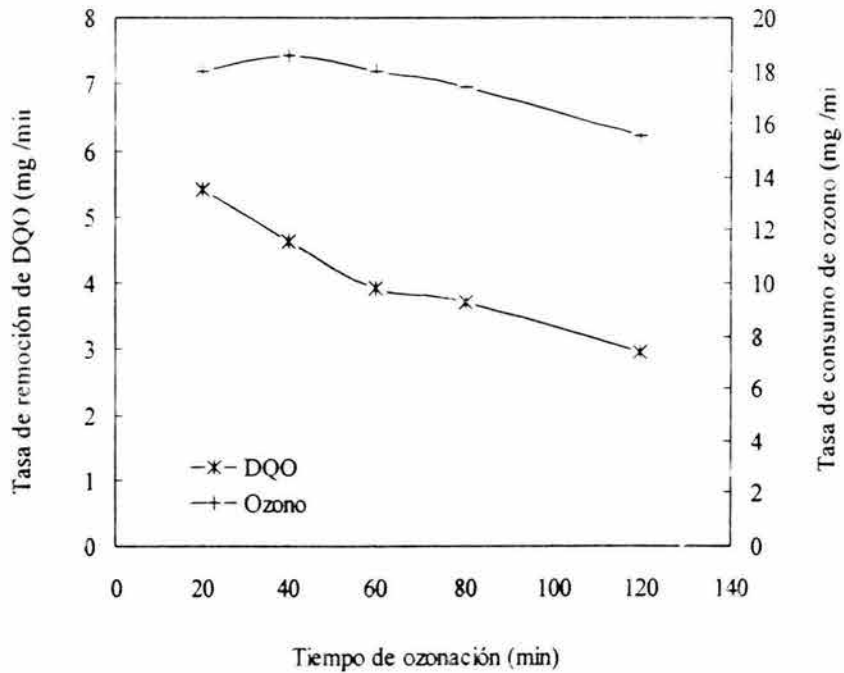


Figura 4.16 Tasa de remoción de DQO y tasa de consumo de ozono en función del tiempo

Con relación al alto consumo de oxidante, este puede ser atribuido a la existencia de especies químicas inorgánicas que no son parte de la materia orgánica recalcitrante y que reaccionan con el ozono consumiéndolo. Algunas de estas especies están presentes en el lixiviado (ejemplos: iones Fe^{+2} y iones H_2PO_4^-). otras se incorporan en la etapa de pretratamiento (ejemplo: iones OH^- , provenientes de la neutralización) o bien se forman por la descomposición del ozono.

La descomposición del ozono puede dar origen a la formación de radicales libres más reactivos y menos selectivos (ejemplo, OH^\cdot , HO_2^\cdot) para oxidar compuestos orgánicos. En este estudio, el efecto de tales radicales no se ve reflejado en la remoción de materia orgánica, debido a que pueden estar siendo afectados por las concentraciones elevadas de iones cloruro ($\sim 4000 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$) presentes en el lixiviado. Valores $>600 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$ afectan las reacciones de los radicales libres (Seiss *et al.*, 2001).

4.3.3 Formación de productos biodegradables a partir de la oxidación de materia orgánica recalcitrante con ozono.

La formación de productos biodegradables se determinó de manera indirecta mediante el análisis de DBO_5 . Los ensayos se realizaron en el efluente de oxidación a los 120 min de tratamiento, considerando que en ese tiempo se lograron los cambios más significativos en la transformación de la materia recalcitrante, de acuerdo con los valores de DQO y los espectros de absorción UV-Vis. Los resultados de DBO_5 del lixiviado tratado con ozono, así como, los de muestras de lixiviados crudos y tratados por coagulación, se muestran en la Tabla 4.9.

Los resultados indican que una parte importante de la materia orgánica biodegradable, 85% de la DBO_5 , se remueve durante la coagulación, dando como resultado un lixiviado aún más recalcitrante (DBO_5/DQO : 0.003). A pesar de ello, y de la alta salinidad en el lixiviado, el ozono tiene la capacidad de oxidar compuestos orgánicos recalcitrantes solubles a productos biodegradables.

Tabla 4.9 Remoción y transformación de materia orgánica recalcitrante por coagulación y oxidación con ozono.

Lixiviado	DQO (mg/L)	DBO_5 (mg/L)	$\frac{\text{DBO}_5}{\text{DQO}}$
Lixiviado crudo	3,250	20 ± 3	0.006
Coagulación	1,058	3 ± 1	0.003
Coagulación + ozonación	704	11 ± 1	0.016

Ozonación ($1.7 \text{ mg O}_3/\text{mg DQO}$)

El valor de DBO₅ aumentan de 3 ± 1 mg/L a 11 ± 1 mg/L y la relación DBO₅/DQO incrementa en el orden de cinco veces su valor inicial (0.003 a 0.016). Cabe señalar que para las pruebas de DBO₅ se utilizó un inóculo comercial no adaptado a la matriz del lixiviado (alta salinidad y presencia de compuestos tóxicos), por lo que, el uso de microorganismos adaptados, podrían dar como resultado valores más altos de DBO₅.

En general, la remoción de DQO y el incremento de la biodegradabilidad con ozono, son similares a lo obtenido en lixiviados estabilizados típicos (Tabla 4.10). Aún y cuando los valores que se obtienen de DBO₅ son bajos, el incremento de la relación DBO₅/DQO, ~ 4 veces, se encuentra dentro del promedio reportado en la bibliografía (Huang *et al.*, 1993; Imai *et al.*, 1998; Welander *et al.*, 1998). Ello sugiere por una parte que, la salinidad no fue un factor determinante para la oxidación de la materia orgánica recalcitrante de los lixiviados en estudio; por otro lado, que la baja reactividad del ozono es un problema común en lixiviados de rellenos sanitarios, debido a las características recalcitrantes de los compuestos orgánicos presentes.

Tabla 4.10 Efectos del ozono sobre la materia orgánica recalcitrante de lixiviados de rellenos sanitarios.

Lixiviado	Dosis	Antes de ozonación			Después de ozonación		
	$\frac{\text{mg O}_3}{\text{mg DQO}}$	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	$\frac{\text{DBO}_5}{\text{DQO}}$	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	$\frac{\text{DBO}_5}{\text{DQO}}$
(1) LC	1.34	1610	97	0.060	890	169	0.190
(2) LC	1.14	126	8	0.063	85	30	0.353
(3) LTB	3.50	330	< 8*	0.024	214	32*	0.150
(4) LTC	1.70	1058	3	0.003	704	11	0.016

LC: Lixiviado crudo; LTB: lixiviado tratado por método biológico; LTC: lixiviado tratado por coagulación; * DBO₅: (1) Huang *et al.*, 1993; (2) Imai *et al.*, 1998; (3) Welander *et al.*, 1998; (4) Este estudio.

Se puede concluir de esta del estudio que, la oxidación con ozono es un método recomendable para remover la materia orgánica soluble de lixiviados con alta salinidad, mediante su oxidación completa hasta CO₂, aunque el efecto más importante, se observó en la remoción de color y en la formación de productos biodegradables.

4.3.4 Caracterización de grupos funcionales de subproductos

Los cambios estructurales que experimentan la materia orgánica recalcitrante por efecto del ozono y la presencia de subproductos de reacción, fueron determinados sólo en forma cualitativa mediante el análisis UV-Vis e IR, buscando identificar los principales grupos funcionales de estos compuestos.

En una primera fase experimental se hizo un análisis por espectrofotometría UV-Vis de la materia orgánica soluble antes y después la oxidación con ozono (Figura 4.17).

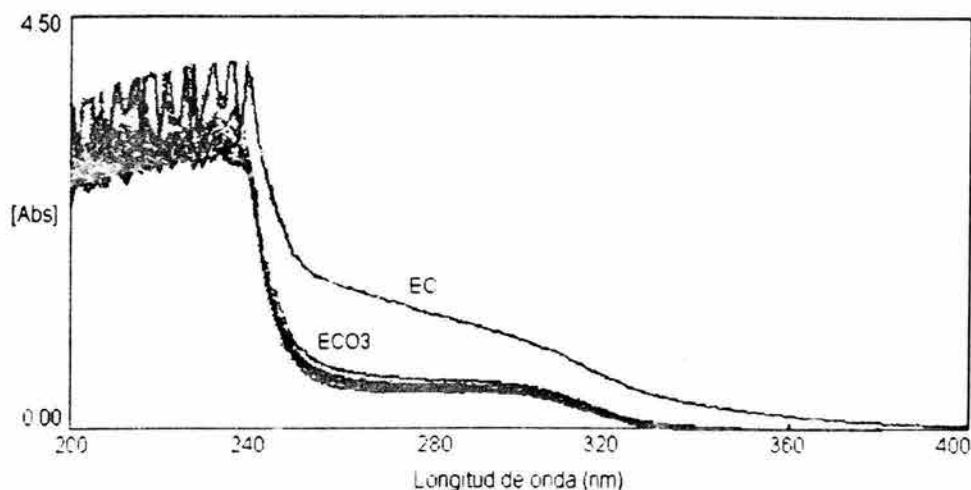


Figura 4.17 Espectro UV del efluente de coagulación antes (EC) y durante la ozonación (ECO3) en reactor semicontinuo de tanque agitado de 1L, aplicando 49.2 mgO₃/L en fase gas durante 120 min. Para el análisis se tomaron muestras cada 20 min.

Antes del proceso de oxidación, la fracción soluble de los lixiviados (EC) absorbe en una amplia región del espectro UV (200 a 400 nm) lo cual es un indicativo de la diversidad de compuestos orgánicos que están presentes.

Durante el tratamiento con ozono (ECO3), las propiedades de los compuestos recalcitrantes para absorber la luz UV cambian. El intervalo de longitud de onda en donde éstos absorben, se reduce de 200 nm a 320 nm, como resultado de los cambios estructurales provocados por el ozono. Se puede notar también que durante la ozonación, los espectros de la materia orgánica son prácticamente iguales. Entre los 250 nm y los 320 nm, los cambios en la absorbancia se mantienen prácticamente constantes; esto se puede atribuir a la presencia de compuestos recalcitrantes a la oxidación con ozono, o

bien, a una posible acumulación de subproductos. Compuestos con grupos carbonilos como los ácidos carboxílicos y aldehídos, principales subproductos de la oxidación con ozono, absorben en la región UV entre 200 - 280 nm (Willard *et al.*, 1988).

Los subproductos de la ozonación de compuestos orgánicos son generalmente compuestos más polares (más solubles en agua), menos volátiles y menos lipofílicos. Sin embargo, el ozono puede desdoblar compuestos orgánicos que contienen grupos olefinicos, en pequeñas cetonas (en algunos casos más volátiles) y también aldehídos (Hoigné, 1988).

En una segunda fase de análisis los efluentes de coagulación y oxidación con ozono (120 min. tratamiento) fueron sometidos a una prueba de absorción en resinas XAD-4 y XAD-7HP para determinar la polaridad de los compuestos orgánicos presentes (Figura 4.18).

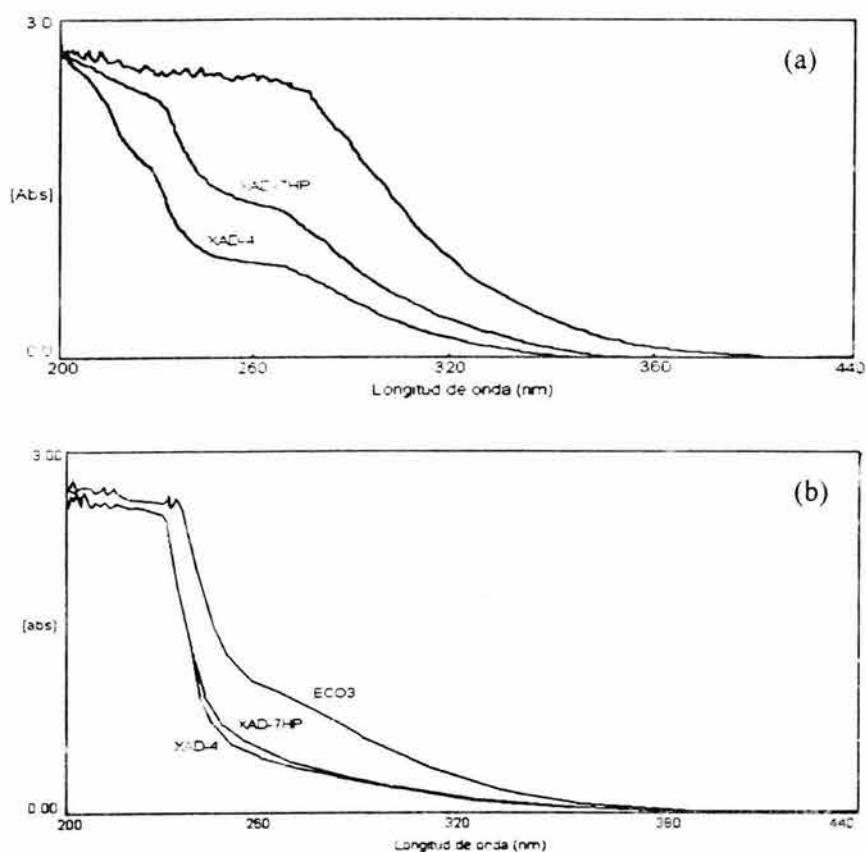


Figura 4.18 Espectro UV de los efluentes de coagulación EC (a) y ozonación ECO_3 (b) antes y después de la absorción en resinas XAD-4 y XAD-7HP.

Finalmente, la materia orgánica soluble de los lixiviados tratados (efluente de coagulación y ozonación) fue sometida a un proceso de extracción en fase sólida (SPE). Las fracciones obtenidas por elución con diclorometano, fueron analizadas por espectrofotometría de infrarrojo (IR).

Los resultados de los espectros infrarrojo, de cada una de las fracciones orgánicas, presenta múltiples bandas en la región comprendida entre 4000 cm^{-1} y 2100 cm^{-1} (Figura 4.19 A, B). Con base en las características de absorción de los grupos funcionales (Silverstein *et al.*, 1991), en el lixiviado tratado por coagulación, se puede inferir la presencia de compuestos orgánicos tales como aminas y amidas ($3500 - 3100\text{ cm}^{-1}$, N-H alargamiento o "stretch"), alcoholes ($3500-3200\text{ cm}^{-1}$, OH H-enlazado o "bonded"), compuestos alifáticos ($2900-2800\text{ cm}^{-1}$, C-H alargamiento o "stretch").

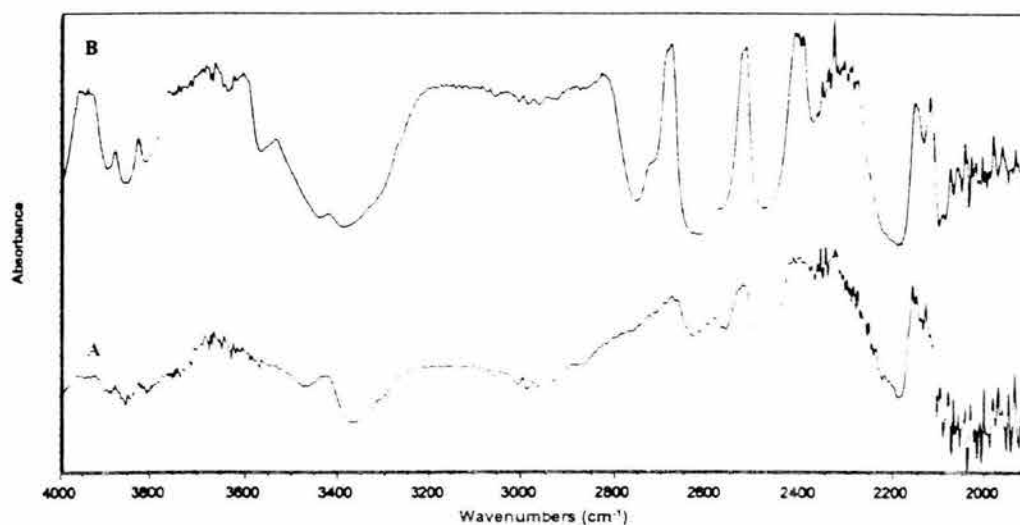


Figura 4.19 Espectros IR de fracciones orgánicas de lixiviados tratados obtenidas por extracción en fase sólida y recuperadas con diclorometano. Efluente de coagulación (A) y ozonación (B).

Los espectros infrarrojos de los efluentes de coagulación y ozonación presentan diferencias notables. Se puede observar un incremento en la respuesta de grupos OH ($3500-3200\text{ cm}^{-1}$), indicando la formación de compuestos orgánicos hidroxilados por efecto del ozono. También se tiene una mayor respuesta en la zona de $2800-2100\text{ cm}^{-1}$, con la aparición de un nuevo pico, 2755 cm^{-1} , el cual podría corresponder al grupo C-H (alargamiento o "stretch") de un aldehído.

Los resultados del análisis infrarrojo indican por una parte que, la materia orgánica remanente del proceso de coagulación, está constituida en parte por aminas, amidas, alcoholes, compuestos alifáticos, entre otros constituyentes. Los cambios que se tienen en el espectro de la materia orgánica oxidada sugieren la formación de compuestos hidroxilados. Por otro lado, a pesar de que las bandas de absorción fuerte (“strong”) del grupo funcional C=O de ácidos carboxílicos (1780-1710 cm^{-1} “stretch”) y de aldehídos (1740-1680 cm^{-1} “stretch”), no se pudieron observar en el espectro, por la complejidad misma de la muestra, la presencia y la respuesta de las bandas de absorción media (“medium”) pueden ser consideradas como una fuerte evidencia de la formación de ácidos carboxílicos (3500-2700 cm^{-1}) y aldehídos (2900-2700 cm^{-1}).

Cabe señalar que la ozonación de diversas estructuras químicas simples y complejas (aminoácidos, carbohidratos, ligninas, sustancias húmicas, compuestos orgánicos en general) da como resultado la formación de ácidos carboxílicos y aldehídos como principales subproductos (Langlais *et al.*, 1991, Hureiki *et al.*, 1998).

4.4 Cinética del proceso de oxidación

La cinética del proceso de oxidación fue evaluada en términos de la remoción de materia orgánica y color respectivamente. En comportamiento de ambos parámetros durante el proceso de ozonación se ajusta a una cinética de pseudo-primer orden (Ec.4.3), para los tiempos de oxidación evaluados.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad \text{Ec.4.3}$$

C representa el color (U Pt-Co) o la DQO (mg/L), k la constante aparente de velocidad de decaimiento o remoción, y t el tiempo.

En la Figura 4.20 se comparan las curvas de decaimiento y las constantes aparentes de velocidad calculadas a partir de la pendiente de cada curva. La constante de velocidad aparente de remoción de color ($k_{\text{color}} = 0.135 \text{ min}^{-1}$) es dos órdenes de magnitud más rápida que la velocidad de remoción de DQO ($k_{\text{DQO}} = 0.0034 \text{ min}^{-1}$).

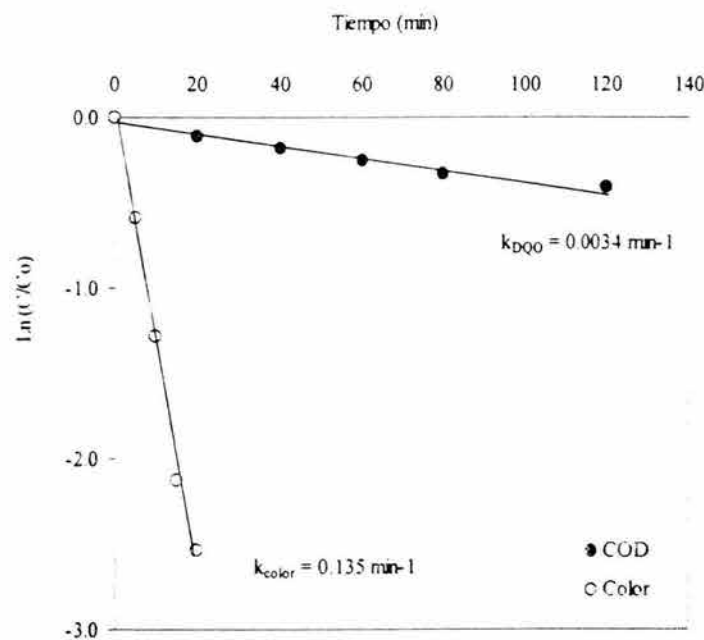


Figura 4.20 Curvas cinéticas de remoción de color y DQO durante la ozonación de lixiviados salinos pretratados, en un reactor semicontinuo de tanque agitado de 1L. Color inicial = 300 U Pt-Co, DQO inicial = 1,058 mg/L. pH inicial de reacción 9.0. Dosis 1.7 mg O₃/mg COD.

Huang *et al.*, (1993) observaron el mismo comportamiento cinético para la remoción de color y COT en lixiviados estabilizados típicos. Los resultados de remoción de DQO reportado por Baig *et al.*, (1999), también se ajustan a una cinética de pseudo-primer orden. Las constantes de velocidad de remoción de COT y DQO se muestran en la Tabla 4.11, en donde se comparan con lo obtenido en este estudio.

De la Tabla 4.11 se puede concluir que, la k_{DQO} derivada de la oxidación de materia orgánica soluble del lixiviado con alta salinidad, es comparable con lo obtenido por Huang *et al.*, (1993) y por Baig *et al.*, (1999) en lixiviados típicos. La velocidad de remoción de materia orgánica parece depender del grado de estabilización de los lixiviados. El valor de de la constante es mayor en la medida en que la relación DBO_5/DQO también lo es.

Tabla 4.11 Constantes de velocidad de remoción aparente de materia orgánica por ozono en lixiviados de rellenos sanitarios estabilizados.

Referencia	$\frac{DBO_5}{DOQ}$	pH [†]	Temperatura (°C)	k_{Color} (min ⁻¹)	k_{COT} (min ⁻¹)	k_{DQO} (min ⁻¹)
Huang <i>et al.</i> , 1993*	0.060	8.2	20	0.060	0.010	-
Baig <i>et al.</i> , 1999**	0.150	6.7	-	-	-	0.0260
Este estudio	0.003	9.0	20	0.135	-	0.0034

*Lixiviado crudo; ** Lixiviado tratado (coagulación-floculación + biológico).

† pH inicial sin control durante la oxidación.

En general, los valores de las constantes de velocidad de remoción de materia orgánica (como DQO o COT), denotan una baja reactividad del ozono con los compuestos recalcitrantes, si tomamos en cuenta que, las constantes de cinéticas específicas de reacción con compuestos orgánicos como el fenol y sus derivados, se encuentran en el orden de $10^5 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Ver Tabla 2.7).

La baja reactividad del ozono es un resultado explicable dado que los lixiviados estabilizados están constituidos por compuestos altamente recalcitrantes. Ésta, podría ser equiparable a la que tiene el ozono con compuestos como tetracloruro de carbono, ácido acético, acetaldehído, acetona, etanol, los cuales se clasifican como compuestos no reactivos, dada sus constantes de cinéticas de reacción ($\leq 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Finamente se concluye que, considerando los resultados de la transformación de materia orgánica recalcitrante de este estudio y lo reportado en la bibliografía, la salinidad no tuvo un efecto importante sobre las reacciones de oxidación del ozono.

4.5 Transferencia de masa de ozono en lixiviados pretratados

4.5.1 Estimación del coeficiente volumétrico global de transferencia de masa

El coeficiente volumétrico de transferencia de masa fue determinado en este trabajo para un reactor continuo con el fin de: 1) delimitar las condiciones de operación del sistema de oxidación que garanticen la transferencia de ozono, 2) optimar el consumo de ozono, 3) dimensionar una columna de burbujeo para el tratamiento de lixiviados.

Las pruebas experimentales de absorción de ozono en lixiviados se realizaron en presencia de reacción química de acuerdo al procedimiento descrito en la sección de metodología. En la Figura 4.21 se representan en forma gráficas los resultados de las corridas de absorción.

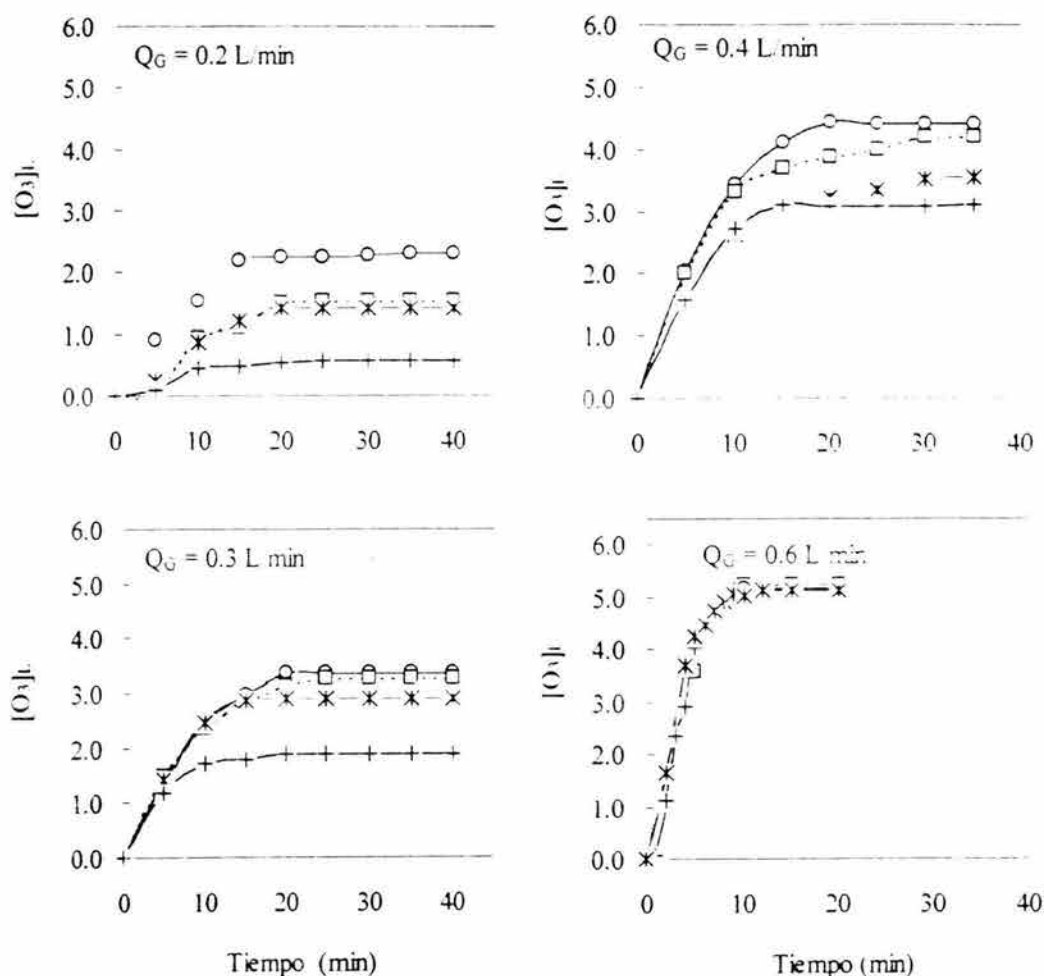


Figura 4.21 Absorción de ozono en lixiviados tratados por coagulación. Q_L : 0.09 L/min (○); 0.12 L/min (□); 0.18 L/min (*); 0.36 L/min. (+).

En el Anexo 2 se dan los detalles de los resultados de transferencia de masa de ozono obtenidos para las diferentes condiciones de operación de la columna de burbujeo.

Los valores de k_{La} se obtuvieron a partir de la ecuación general de transferencia de masa (Ec. 4.4) derivada de modelo de la doble capa de Lewis-Whittman.

$$[O_3]_T = Q_G ([O_3]_{GE} - [O_3]_{GS}) = k'_{La} \cdot \Delta V \overline{[O_3]^* - [O_3]_L} \quad \text{Ec.4.4}$$

En esta ecuación, k'_{La} es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa en presencia de reacción química el cual considera la factor de aceleración E (ver Ec. 2.8). En el texto utilizaremos, el término k'_{La} para referirnos al coeficiente volumétrico de transferencia de masa en presencia de reacción química, esto es: $k'_{La} = E k_{La}$.

En la Tabla 4.12 se dan los valores de k'_{La} obtenido para las diferentes condiciones de operación de la columna. La U_{SG} y la U_{SL} corresponden a la velocidad superficial del gas y del líquido respectivamente, éstas se calculan dividiendo el flujo (del gas Q_G y del líquido Q_L) entre el área transversal de la columna de burbujeo (0.001963 m^2).

Tabla 4.12 Valores experimentales de k'_{La}

		Q_L (L/min)	0.090	0.120	0.180	0.360
		U_{SL} (m/min)	0.046	0.061	0.092	0.183
Q_G (L/min)	U_{SG} (m/min)	k'_{La} (min^{-1})				
0.2	0.102	0.75	0.66	0.65	0.58	
0.3	0.153	1.44	1.43	1.32	1.09	
0.4	0.204	2.44	2.41	2.01	1.81	
0.6	0.306	4.58	4.57	4.53	4.64	

Como se muestra en la Tabla 4.11 y en la Figura 4.22, el valor de k'_{La} aumenta significativamente con el incremento de la velocidad superficial del gas (U_{SG}), para los diferentes flujos de lixiviados evaluados. Por el contrario, tiende a disminuir ligeramente a medida que la velocidad superficial del líquido (U_{SL}) aumenta, particularmente cuando se manejan valores de U_{SG} iguales o menores a 0.204 m/min; cuando se maneja una U_{SG} de 0.306 el k'_{La} se mantiene prácticamente constante.

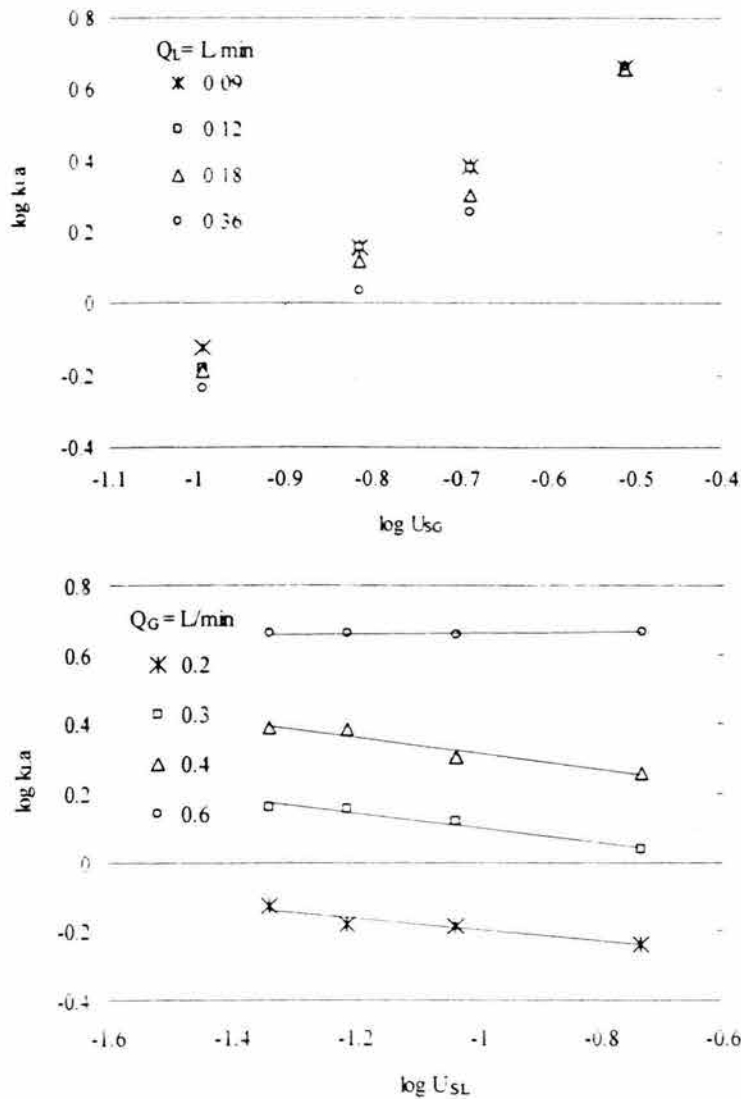


Figura 4.22 Efecto de la U_{SG} y la U_{SL} sobre la transferencia de masa del ozono.

Los valores de k'_{La} obtenidos para las diferentes combinaciones de velocidad superficial de gas y de líquido fueron sometidos a un análisis de regresión lineal múltiple, para obtener la ecuación de dicho coeficiente en función de las variables de la variables de operación evaluadas, U_{SG} y U_{SL} .

$$k'_{La} = 19.5 U_{SG}^{1.8} U_{SL}^{-0.15} \quad (r^2 = 0.99) \quad \text{Ec. 4.5}$$

Con esta ecuación se puede estimar los valores de k'_{La} para diferentes condiciones de operación del sistema de reacción experimental con un nivel de confianza del 95%.

El valor más alto de k'_{La} del ozono en lixiviados fue 4.64 min^{-1} . Ramírez (1996), reporta un k_{La} de 0.380 min^{-1} para una columna de iguales dimensiones a la utilizada en este trabajo y llevando a cabo la absorción del ozono en ausencia de reacción química. Esto significa que, las reacciones químicas del ozono con los constituyentes del lixiviado, favorecen la absorción del ozono, lo cual se traduce en un incremento en el valor de k_{La} respecto a cuando no existe reacción de por medio. Así, la transferencia de masa del ozono en el lixiviado es afectada por un factor de aceleración E de 12.

En la literatura existen pocos datos reportados de k'_{La} para aguas residuales complejas como los lixiviados. Los valores de k'_{La} obtenidos en este estudio son comparables a los publicados para aguas residuales industriales.

Beltrán *et al.*, (1997) publicaron datos de coeficientes de transferencia de masa de ozono, determinados en aguas residuales de una planta procesadora de tomate y los comparan con los obtenidos en agua ultrapura (Tabla 4.13). Más recientemente Zhou y Smith (2000), reportan valores de k'_{La} de $1-12 \text{ min}^{-1}$ y factores de aceleración entre 2 y 8 en agua residual de la industria de papel.

Tabla 4.13 Valores de k_{La} reportados en agua y agua residual

$U_{SG} \times 10^5$ (m/min)	Agua ultra pura	Agua residual	E
	k_{La} (min^{-1})	k'_{La}	
1.33	1.60	4.90	5.0
2.65	2.81	5.90	3.5
4.64	4.51	7.43	2.6

Fuente: adaptada de Beltrán *et al.*, 1997.

4.5.2 Requerimientos de transferencia de ozono para el proceso de oxidación

La ozonación del lixiviado es proceso con alto consumo de ozono. Para eliminar color, es necesario contar con una alta transferencia de oxidante por que el proceso se lleva a cabo en un tiempo relativamente corto (15 - 20 minutos). Para remover materia orgánica, a pesar de que el proceso es lento, altas concentraciones de ozono son requeridas para satisfacer la demanda de lixiviado.

La eficiencia del proceso de oxidación depende de la concentración de ozono que se transfiere a la fase acuosa. Una condición que se presenta en el tratamiento de aguas residuales (Janex *et al.*, 2000), en donde el ozono experimenta múltiples reacciones con los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes.

En experimentos de oxidación de lixiviados se observó que, a partir de los 20 min de tratamiento: aparecen los primeros residuales de ozono (0.2 mg O₃/L, ver Figura 4.15), el color se elimina del lixiviado y la tasa de remoción de materia orgánica y el consumo de ozono disminuyen (ver Figura 4.16). Después de este periodo de tiempo, la concentración de ozono en el lixiviado se incrementa gradualmente alcanzando valores máximos de 1.4 mg O₃/L y 1.8 mg O₃/L a los 60 y 120 min. Lo anterior indica por una parte que el mayor consumo de ozono ocurre en los primeros 20 min de tratamiento, por otra lado, indica que si mantiene una concentración residual promedio de ~1.6 mg O₃/L, se puede garantizar los requerimientos de ozono para el proceso de oxidación.

En la Tabla 4.14 se enlistan los diferentes valores de k'_{La} , concentraciones de ozono residual y eficiencias de transferencia de masa, las cuales se pueden seleccionar dependiendo de los objetivos del tratamiento y del grado de eficiencia que se desee alcanzar en el proceso de oxidación.

Tabla 4.14 Transferencia de masa de ozono en lixiviados

Q_G/Q_L , U_{SG}/U_{SL}	k'_{La} (min ⁻¹)	[O ₃] _L (mg/L)	Eficiencia (%)
6.7	4.64	5.1	93
5.0	4.53	5.2	89
3.3	4.57	5.2	89
1.7	4.58	5.2	88
4.4	1.81	3.1	97
3.3	2.01	3.5	97
2.2	2.41	4.3	96
1.1	2.44	4.4	93
3.3	1.09	1.9	99
2.5	1.32	2.9	98
1.7	1.43	3.3	98
0.8	1.44	3.4	96
2.2	0.58	0.6	99
1.7	0.65	1.4	99
1.1	0.66	1.5	98
0.6	0.75	2.3	99

4.5.3 Dimensionamiento de una columna de burbujeo para el escalamiento del proceso de oxidación.

Las columnas de burbujeo escala piloto tiene una amplia aplicación en estudios de tratabilidad debido a que permite simular un reactor escala industrial (Langlais *et al.*, 1991). Dependiendo del diseño y de los parámetros operacionales, puede adoptar las características de un reactor perfectamente agitado, de flujo pistón o un reactor con características de flujo intermedio.

En este trabajo, el dimensionamiento de la columna de burbujeo se hizo con base en los requerimientos ozono, tomando como parámetro de escalamiento la relación de las variables operacionales, U_{SG}/U_{SL} . De acuerdo con los resultados de transferencia de masa, con una relación $U_{SG}/U_{SL} \geq 1$ (Figura 4.23) es posible obtener la concentración de ozono residual que demanda el proceso de oxidación (~ 1.6 mg O_3/L). Con la finalidad de garantizar los requerimientos de de ozono se seleccionó una relación U_{SG}/U_{SL} de 1.7.

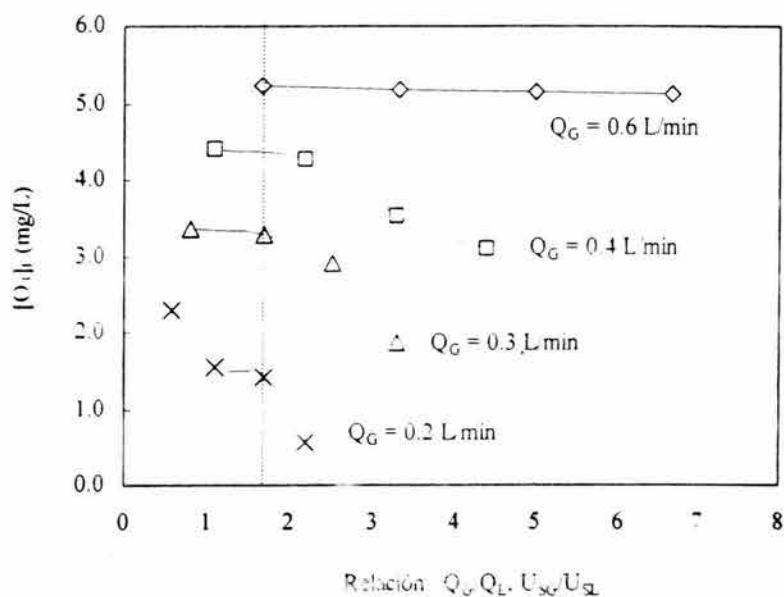


Figura 4.23 Relaciones de flujo y de velocidad superficial gas – líquido para la transferencia de masa.

La altura y diámetro de columna fueron estimadas relacionando las ecuaciones que definen la velocidad superficial del gas U_{SG} y del líquido U_{SL} respectivamente. En el diagrama de la Figura 4.24, se resumen los pasos que se siguieron para obtener las dimensiones de la columna.

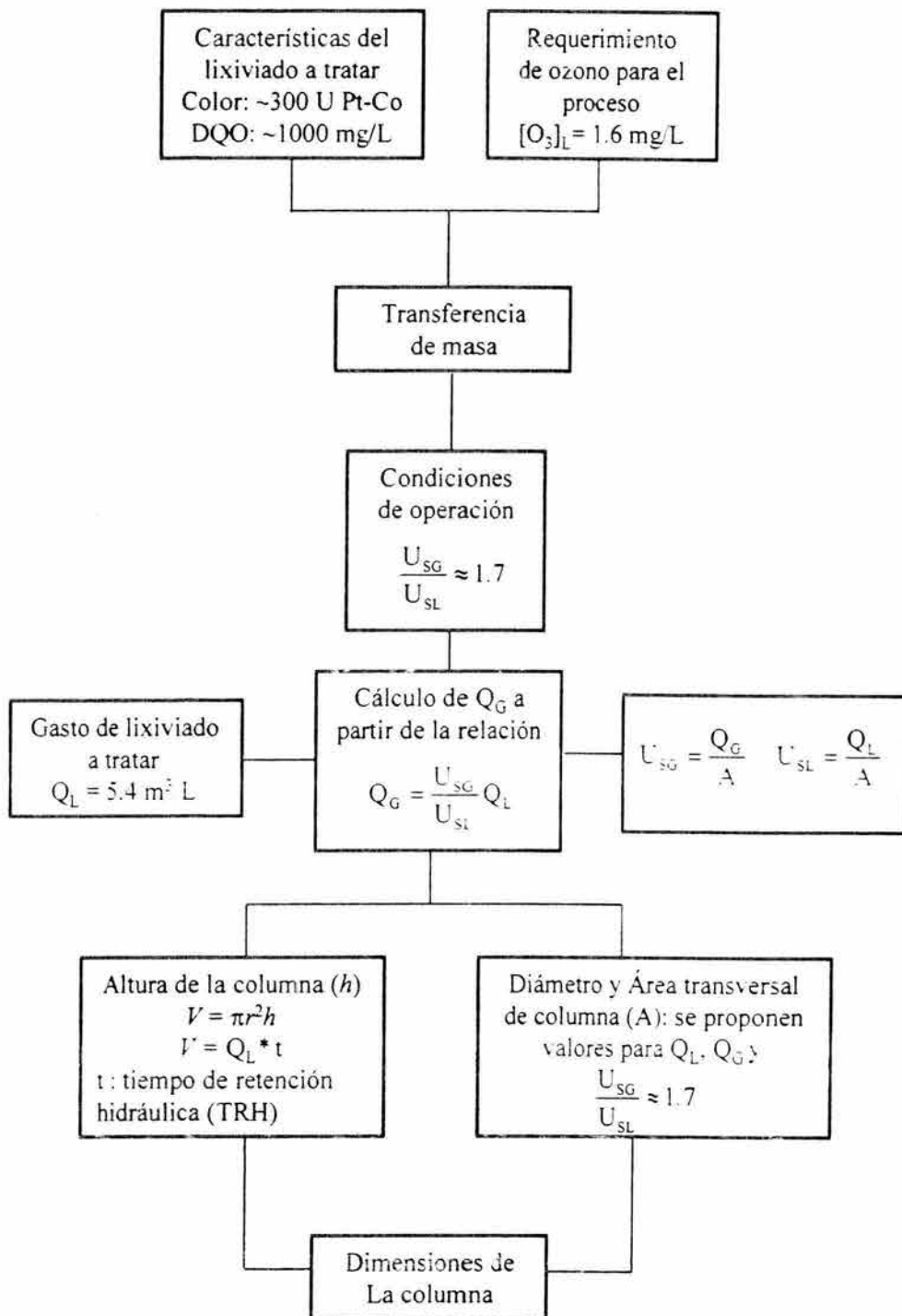


Figura 4.24 Procedimiento de cálculo de las dimensiones de la columna de burbujeo

Los cálculos se hicieron para tres diferentes tiempos de retención hidráulica (20 min, 30 min, y 60 min de ozonación) y un gasto de lixiviado a tratar de $5.4\text{m}^3/\text{h}$, correspondiente al flujo de lixiviados que maneja uno de los módulos de la planta de lixiviados de Bordo Poniente. En la Tabla 4.15 se muestran valores de diámetro y altura de columna que cumplirían con los requisitos antes mencionados. Como un primer acercamiento para el diseño de la comuna de burbujeo y, tomando en cuenta que las columnas convencionales tienen una altura de 3 a 7 m (Laplanche, 2003), se puede seleccionar una altura mínima de 4.8 m con un área transversal de 1.13 m^2 y una máxima de 7 m con un área transversal de 0.3 m^2 . En ambos casos se cumpliría con requisitos de transferencia de masa de ozono.

Tabla 4.15 Dimensiones de columnas de burbujeo que garantizan los requerimientos de transferencia de masa para el tratamiento de lixiviados.

Diámetro (m)	Altura (m)	Área transversal (m^2)	U_{SG} (m/h)	U_{SL} (m/h)	U_{SG}/U_{SL}
TRH:20 min.		$V_R: 1.8\text{ m}^3$			
0.9	2.8	0.64	14.5	8.5	1.7
0.8	3.6	0.50	18.3	10.7	1.7
0.7	4.7	0.38	23.9	14.0	1.7
0.6	6.4	0.28	32.5	19.1	1.7
0.5	9.2	0.20	46.9	27.5	1.7
TRH:30 min.		$V_R: 2.7\text{ m}^3$			
1.20	2.4	1.13	8.1	4.8	1.7
0.90	4.2	0.64	14.5	8.5	1.7
0.80	5.4	0.50	18.3	10.7	1.7
0.70	7.0	0.38	23.9	14.0	1.7
0.60	9.5	0.28	32.5	19.1	1.7
0.50	13.8	0.20	46.9	27.5	1.7
TRH:60 min.		$V_R: 5.4\text{ m}^3$			
1.20	4.8	1.13	8.1	4.8	1.7
0.90	8.5	0.64	14.5	8.5	1.7
0.80	10.7	0.50	18.3	10.7	1.7
0.70	14.0	0.38	23.9	14.0	1.7
0.60	19.1	0.28	32.5	19.1	1.7
0.50	27.5	0.20	46.9	27.5	1.7

4.6 Conformación del esquema final de tratamiento

4.6.1 Tren de tratamiento propuesto

En la Figura 4.25 se presenta el esquema con el tren de tratamiento propuesto para el tratamiento de los lixiviados en estudio, como una alternativa al tren de tratamiento actual de la planta de lixiviados Bordo Poniente (Figura 4.26). Es esquema de tratamiento comprende las siguientes etapas:

1. Acondicionamiento, acidificación con H_2SO_4 (98%) a pH 4 – 4.5 y neutralización con NaOH 32% (peso/ volumen) a pH 8-9.
2. Coagulación con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 41% (peso/volumen) con dosis entre 2100 mg/L y pH de reacción entre 4 y 5.
3. Sedimentación
4. Neutralización con NaOH 32% a pH 8-9
5. Ozonación (oxidación química con ozono) dosis 0.3 a 1.0 mg O_3 / mg DQO y tiempos de reacción de 60 - 120 minutos.

El acondicionamiento es una etapa importante dentro del esquema de tratamiento propuesto para controlar los niveles elevados de alcalinidad de los lixiviados. Con ello se mejora la eficiencia del proceso de coagulación, se reduce la dosis de coagulante y se elimina la presencia de iones HCO_3^- . La coagulación es una etapa que contribuye de manera importante al control de materia recalcitrante coloidal, principalmente en la remoción de los ácidos húmicos. La etapa de neutralización previa a la oxidación con ozono tiene como objetivo eliminar el exceso de hierro de la coagulación. La ozonación, como etapa final de tratamiento, elimina el color residual del lixiviado tratado, reduce la concentración de materia orgánica y puede contribuir en la disminución de las características recalcitrante de los lixiviados, finalmente, se puede garantizar la calidad microbiológica del efluente final.

En la Tabla 4.16 se muestra un cuadro comparativo de las características fisicoquímicas del efluente final obtenido con el esquema de tratamiento propuesto y el de la planta de tratamiento de Bordo Poniente.

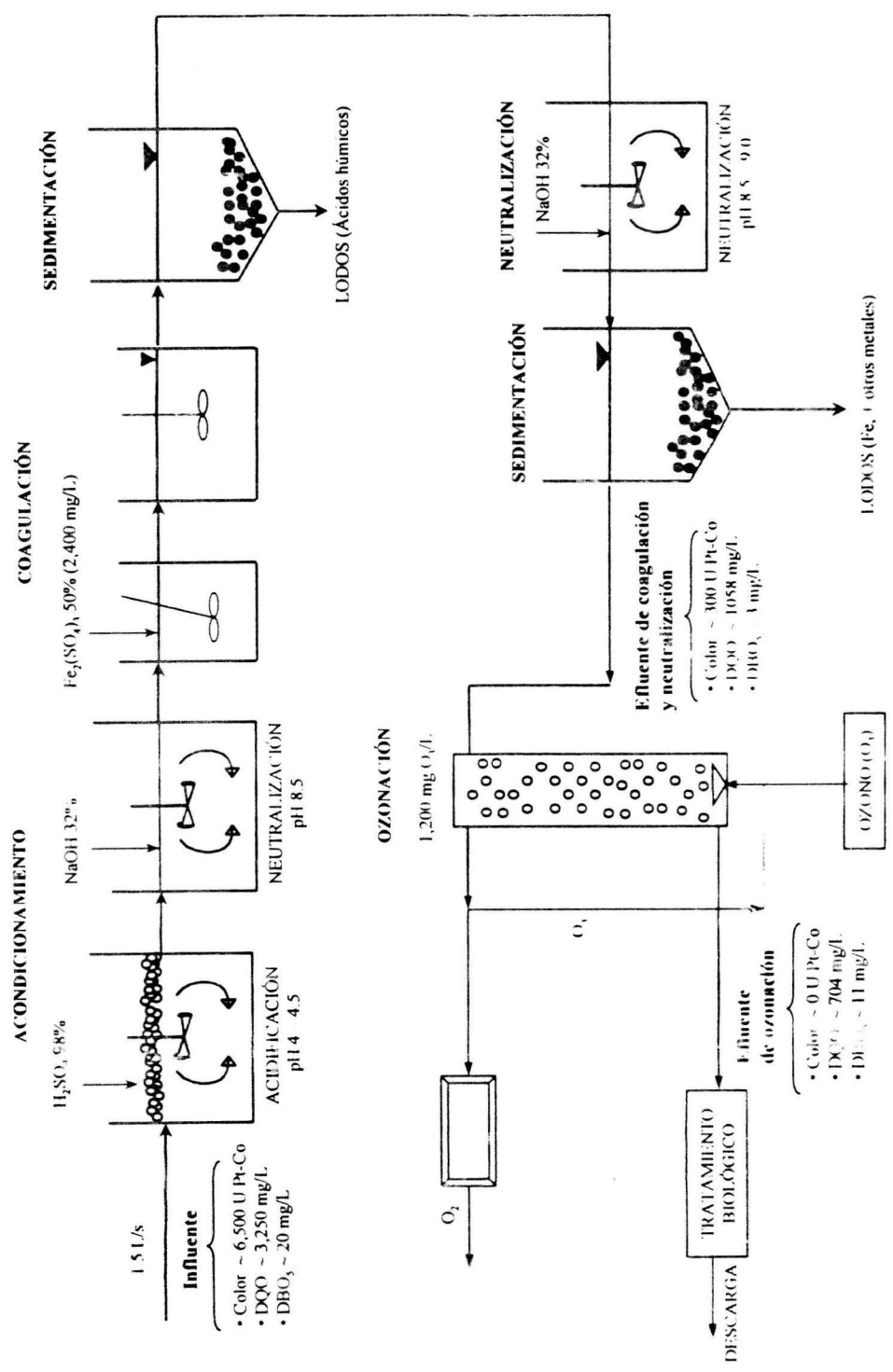


Figura 4.25 Tren de tratamiento propuesto para la remoción y transformación de materia orgánica de lixiviados de rellenos sanitarios salinos

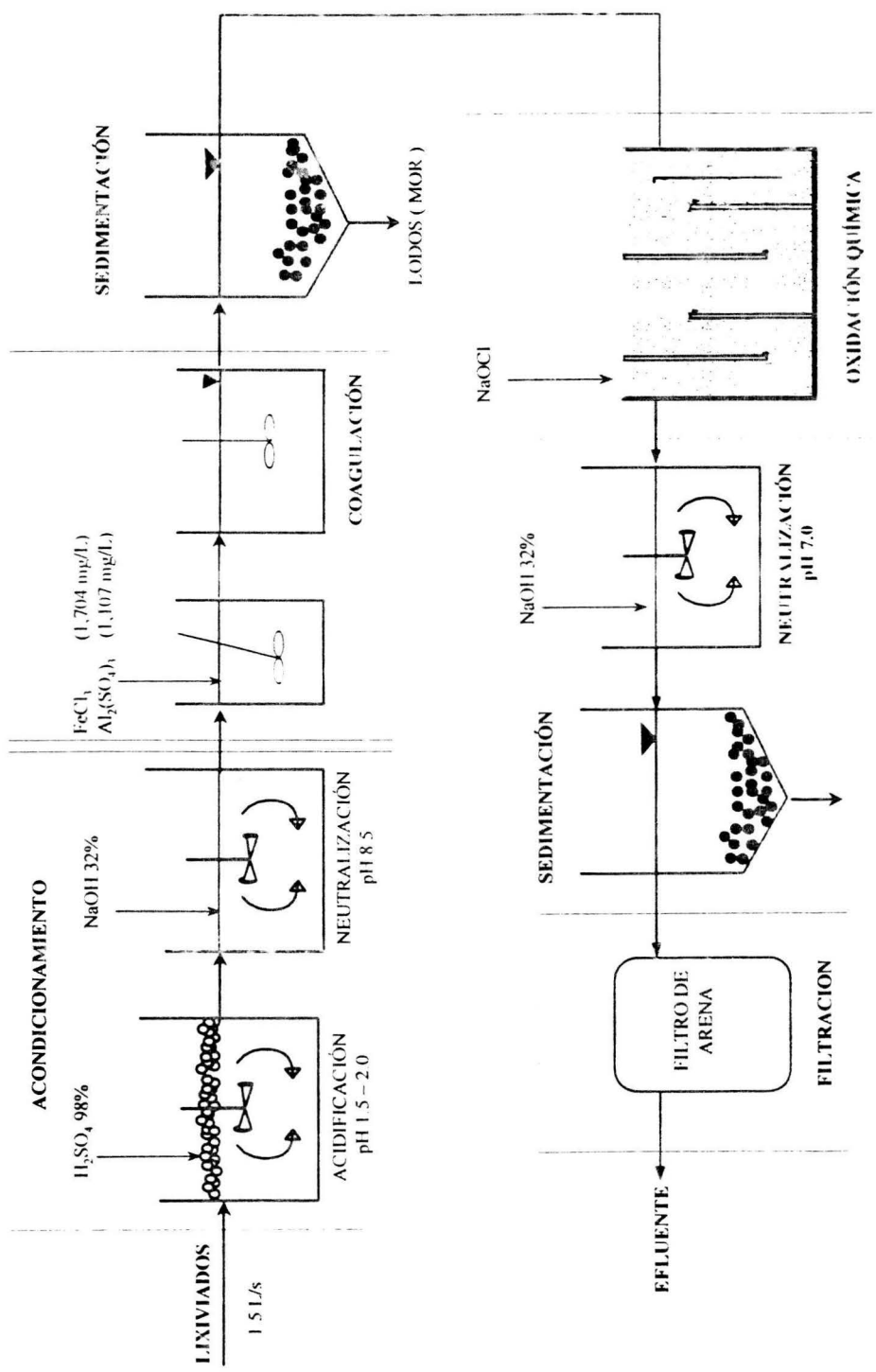


Figura 4.26 Tren de tratamiento actual de la planta de lixiviados Bordo Poniente.

Tabla 4.16 Comparación de efluentes de tratamiento: Planta Bordo Poniente y esquema de tratamiento propuesto.

Parámetro (mg/L)	Tren de la planta BP		Tren propuesto	
	Influente	Efluente	Influente	Efluente
pH	7.9	7.3	8.45	6-7.0
Turbiedad (UNT)	42	106	62	0
Color (U Pt-Co)	3,586	560	7,433	0
DQO total	2,440	793	3,250	705
DBO ₅ total	NR	NR	20	10.6
DQO/DBO ₅	NR	NR	0.006	0.015
SDT	13,766	22,533	17,800	30,300
Cr	0.79	0.82	1.13	0.21
Cu	NR	NR	0.63	0.15
Fe	5.80	1.98	8.15	1.57
Ni	NR	NR	1.10	0.43
Pb	0.18	0.45	0.50	0.85
Zn	0.30	0.46	0.55	0.26

NR: no reportado

4.6.2 Estimación de costos de tratamiento

En la Tabla 4.17 se presenta una estimación del costo en moneda nacional que implicaría el tratamiento de lixiviados en cada una de las etapas de tratamiento. Esta estimación se hizo con base en precios de lista en el mercado nacional de los productos grado industrial, excepto el costo de producción de ozono.

Utilizando sulfato férrico como coagulante el costo total de tratamiento sería de \$73 /m³ de lixiviado, con policloruro de aluminio se incrementa en el orden de 7 pesos el metro cúbico (\$80/m³). Si consideramos que en la planta de tratamiento, el oxidante tiene como único objetivo remover el color residual de la etapa de coagulación, la dosis de ozono se reduciría de 1.2 kg/m³ a 0.35 kg/m³, y por lo tanto, el costo total sería de alrededor de \$35/m³ de lixiviado.

Tabla 4.17 Estimación de costos de tratamiento de lixiviado

Reactivo	Densidad (kg/m ³)	Pureza (%)	Costo de reactivo (\$/kg)	Dosis (kg/m ³ lix)	Costo (\$/m ³ lix)
^a H ₂ SO ₄	1,840	98	0.6	10.2	6
NaOH	-	100	3.0	1.9	6
^a Fe ₂ (SO ₄) ₃	1,450	41	1.8	5.9	11
*Ozono	-	-	42.0	1.20	50
Total					73

^a Kemwater de México; ^b Costo de generación (Rice, 2003).

Actualmente en la planta de tratamiento, por concepto de consumo de reactivos, la DGSU gasta en orden de \$129 para tratar 1 m³ de lixiviado (Tabla 4.17), esto significa que el tren de tratamiento propuesto en este estudio es una alternativa competitiva y atractiva desde el punto de vista económico.

Tabla 4.18 Costo actual de tratamiento en la planta de lixiviados de Bordo Poniente (DGSU, 2004).

Reactivo	Densidad (kg/m ³)	Pureza (%)	^b Costo reactivo (\$/kg)	Dosis (kg/m ³ lix)	Costo (\$/m ³ lix)
H ₂ SO ₄	1,840	98	4.5	5.50	25
NaOH	-	100	10.0	0.75	7
Fe Cl ₃	1,420	40	5.0	4.30	21
Al ₂ (SO ₄) ₃	1,230	40	6.0	3.70	22
^a NaClO	1,000	-	7.5	7.10	54
Total					129 \$/m ³

a) Recientemente reemplazó al peróxido de hidrógeno como oxidante;

b) Costos de los reactivos que utilizan actualmente en la planta.

4.6.3 Manejo del lixiviado tratado

Como se muestra en la Tabla 4.19, el efluente de tratamiento cumple con los límites máximos permisibles para la descarga de un agua residual al alcantarillado municipal o urbano (NOM-002-ECOL-1996); de aguas residuales municipales tratadas para reúso en servicios públicos (NOM-003-ECOL-1997); y con la mayoría de los parámetros de descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-ECOL-1996).

El efluente de los lixiviados tratados puede también ser incorporado a una planta de tratamiento de aguas residuales, emplearse en el riego de áreas verdes del sitio donde éstos se producen, o bien, reincorporarlos al relleno sanitario mediante un sistema de recirculación para continuar con su tratamiento.

Tabla 4.19 Cuadro comparativo de la calidad del lixiviado tratado y los límites de contaminantes establecidos por las normas oficiales mexicanas para la descarga y reúso de aguas residuales.

Parámetros*	Influyente	Efluente	NOM-001-1996	NOM-002-1996	NOM-003-1997
Temperatura (°C)			40		
Grasas y aceites			15 - 25	75 - 100	15
Materia flotante		ausente	ausente		
SS (ml/l)	ND	0	1	5 - 10	
SST	ND	0	40-75		20 - 30
DQO	3250	705	NA	NA	NA
DBO ₅	20	10	30 - 150		20 - 30
Nitrógeno total	ND	ND	15 - 40		
Fósforo total	ND	ND	5 - 20		
Arsénico	0.005	ND	0.1 - 0.2	0.5 - 1.0	
Cadmio		0.15	0.05 - 0.2	0.5 - 1.0	
Cianuro		ND	1.0 - 2.0	1 - 2.0	
Cobre	0.63	0.15	4.0	10 - 20	
Cromo	0.82-1.13	0.21	0.5 - 1.0	0.5 - 1.0	
Mercurio	0.008	ND	0.005 - 0.01	0.015 - 0.2	
Níquel	1.10	0.43	2.0	4.0 - 8.0	
Plomo	0.50	0.85	0.2 - 0.5	1.0 - 2.0	
Zinc	0.55-1.40	0.26	10.0	6.0 - 12.0	
Coliformes fecales	10 ³ -10 ⁴	0			240 - 1000
Huevos de helminto		ND			≤ 1 - ≤ 5

*mg/L excepto donde se indique; NA: no aplica; ND no se determinó.

A pesar del que el efluente del lixiviado tratado cumple con la mayoría de los límites permisibles por las normas antes mencionadas, el contenido en DQO es un valor alto, si se compara con los estándares internacionales, que establecen un valor <200 mg/L para la descarga a cuerpos de agua (ver Tabla 1.2). En este sentido se deberá realizar un análisis más completo para establecer los criterios necesarios para una descarga segura.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Conclusión general.

Se comprueba que el ozono tiene la capacidad para transformar, a productos biodegradables y CO_2 , materia orgánica recalcitrante soluble en lixiviados con alta salinidad. Como resultado de esta transformación, la materia orgánica sufre cambios en su estructura química que modifican sus propiedades para absorber la luz en el espectro UV, Vis e IR. Los lixiviados experimentan una intensa decoloración, abatimiento de la DQO, incremento de la biodegradabilidad y formación de nuevos productos.

De la oxidación del lixiviado se concluye que es un proceso con alto consumo de ozono limitado por la baja reactividad de los compuestos recalcitrantes, aunque, no es un caso particular del lixiviado en este estudio, las eficiencias de remoción de DQO y el incremento en la DBO_5 fueron similares a lo publicado en la bibliografía para lixiviados típicos.

A pesar de las características recalcitrantes y de la salinidad del lixiviado, el esquema de tratamiento propuesto en este estudio, puede considerarse como un método recomendable (con la restricción del aspecto económico) para el control de materia orgánica. El uso del ozono como oxidante puede ser una alternativa competitiva en el esquema de tratamiento de la planta de lixiviados especialmente si este se aplica para la remoción de color.

Conclusiones específicas.

(1) Identificación de la materia orgánica recalcitrante.

La materia orgánica de lixiviados estabilizados son estructuras químicas recalcitrantes ($\text{DBO}_5/\text{DQO} < 0.1$) que se encuentran en forma soluble y formando coloides con tamaños de partícula de 0.34 a 1.0 μm en una matriz con altos niveles de salinidad (33-35g/L).

Una fracción importante de esta materia recalcitrante (~60% de la DQO) está constituida por sustancias húmicas, principalmente ácidos húmicos, la cual es responsable del 96% del color café rojizo y del amplio espectro de absorción de luz ultravioleta y visible (200 nm - 680 nm) que tienen los lixiviados estabilizados.

El análisis infrarrojo sugiere que la fracción soluble está constituida entre otros compuestos por aminas, anidas, alcoholes ácidos carboxílicos y compuestos alifáticos.

(2) Remoción de materia orgánica recalcitrante por coagulación.

La coagulación es un método efectivo para remover la materia orgánica recalcitrante que se encuentra en estado coloidal. De acuerdo con los resultados del análisis infrarrojo, se concluye que la coagulación remueve principalmente los ácidos húmicos contenidos en el lixiviado, y con ello, 67% de la materia orgánica medida como DQO y 96% del color inicial.

La eficiencia del proceso depende primordialmente del control de la alcalinidad del lixiviado, del pH de reacción y de la dosis de coagulante. El control de la alcalinidad mejora la remoción de DQO en el orden de 25% y reduce la dosis de coagulante hasta en un 54%.

De los coagulantes evaluados, sulfato férrico es el más recomendable para el tratamiento del lixiviado. Además de su eficiencia para remover materia orgánica recalcitrante coloidal, genera tres veces menos volumen de lodos (1.5% v/v) y el costo de tratamiento del lixiviado es del orden de la mitad comparado con el policloruro de aluminio.

(3) Efecto del ozono en la transformación de la materia orgánica recalcitrante en reactor semicontinuo de tanque agitado.

De las pruebas de oxidación en reactor semicontinuo de tanque agitado, se concluye que el efecto más importante del ozono fue la remoción del color del lixiviado asociado a la presencia de sustancias húmicas. La estructura poliaromática y los grupos cromóforos responsables del color que imparten dichas sustancias, reaccionan fácilmente con el ozono dado que contienen enlaces no saturados, modificando sus propiedades para absorber la luz en el espectro ultravioleta y visible. Independientemente del tipo de lixiviado (jóvenes, estabilizados, lixiviados salinos crudos o tratados) la decoloración sigue un mismo patrón de comportamiento y el color prácticamente se elimina con dosis de 0.3 a 0.5 mg O₃/ mg DQO.

En relación a la transformación de materia orgánica recalcitrante soluble hasta CO₂, se concluye que ésta demanda concentraciones de ozono >1 mg O₃/mg DQO y que se ve limitada por la baja reactividad del ozono con los compuestos orgánicos recalcitrantes. Con dosis de 1.7 mg O₃/mg DQO y 120 min de ozonación, se reduce en un 33% la DQO remanente de la etapa de coagulación. El alto consumo de oxidante puede ser atribuido a especies químicas inorgánicas que reaccionan con el ozono consumiéndolo; algunas están presentes en el lixiviado (iones Fe⁺², H₂PO₄), otras se incorporan en la etapa de pretratamiento (iones OH⁻) o bien se forman por la

descomposición del ozono.

A pesar de la salinidad y de las características recalcitrantes del lixiviado, se concluye que el ozono tiene la capacidad de transformar compuestos orgánicos solubles en subproductos biodegradables. El valor de DBO_5 aumenta de 3 a 11 mg/L y la relación BOD_5/DQO incrementa en un orden de cinco veces su valor después de la oxidación con ozono. El espectro infrarrojo de la materia orgánica oxidada indica la formación de compuestos hidroxilados. A pesar de que no se pudieron observar las bandas de absorción fuerte del grupo funcional C=O de ácidos carboxílicos ($1780\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$ "stretch") y de aldehídos ($1740\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ "stretch"), por la complejidad misma de la muestra, la presencia y la respuesta de las bandas de absorción media ("médium") pueden ser consideradas como una fuerte evidencia de la formación de ácidos carboxílicos ($3500\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$) y aldehídos ($2900\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$). A la fecha no existe información al respecto, por lo tanto, estos resultados son considerados como otro aporte importante de este trabajo de investigación.

(4) Cinética del proceso de oxidación de la materia orgánica recalcitrante

El proceso de oxidación de materia orgánica, a través de la remoción color y DQO, se ajusta una cinética de pseudo-primer orden. La constante aparente de velocidad de remoción de DQO ($k_{\text{DQO}} = 0.0034\text{ min}^{-1}$), indica que la oxidación de la materia orgánica hasta CO_2 , está limitada por la cinética de reacción debido principalmente a la baja reactividad de los compuestos recalcitrantes (alcoholes, compuestos alifáticos, ácidos carboxílicos).

(5) Transferencia de masa de ozono en lixiviados pretratados

De las pruebas experimentales de transferencia de masa de ozono en lixiviados pretratados, se concluye que ésta depende principalmente de la velocidad superficial del gas (U_{SG}). Bajo las mejores condiciones de operación obtenidas en reactor tubular de 2 L ($U_{\text{SG}} 0.306\text{ m/min}$, $U_{\text{SL}} 0.183\text{ m/min}$, $\text{pH } 7.5 = 0.5$, $20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$), el valor de k'_{LA} fue de 4.64 min^{-1} , un valor comparable a lo reportado para aguas residuales industriales. La adsorción de ozono es afectada por la reacción química con un factor de aceleración E de 12. La ecuación empírica para el k'_{LA} obtenida a partir de los resultados experimentales para la columna de burbujeo utilizada en el estudio es la siguiente: $k'_{\text{LA}} = 19.5 U_{\text{SG}}^{1.8} U_{\text{SL}}^{-0.15}$ ($r^2 = 0.99$).

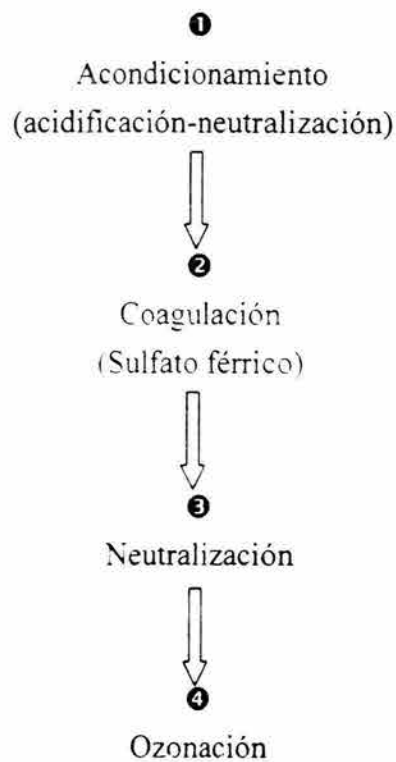
Las mejores eficiencias de transferencia de ozono (87% al 99%) se lograron con una relación de gastos gas/líquido ($Q_{\text{G}}/Q_{\text{L}}$ o $U_{\text{SG}}/U_{\text{SL}}$) igual a 1.7, la cual garantiza los requerimientos de concentración de ozono para el proceso de ozonación.

(6) Dimensionamiento de una columna de burbujeo para el tratamiento de lixiviados

Se recomienda que la columna de burbujeo para el tratamiento de lixiviados, para un gasto equivalente al de la planta existente en Bordo (1.5 L/s), tenga una altura mínima de 4.8 m con un área transversal de 1.13 m² o, una máxima de 7 m con un área transversal de 0.3 m². En ambos casos se cumpliría con requisitos de transferencia de masa de ozono.

(5) Conformación del esquema final de tratamiento

El esquema final de tratamiento para el control de la materia orgánica recalcitrante soluble de lixiviados salinos estabilizados, mediante la oxidación química con ozono, quedó conformado por las siguientes etapas:



RECOMENDACIONES Y ESTUDIOS A FUTURO

Es importante continuar con los estudios de identificación de la materia orgánica recalcitrante soluble. Se recomienda hacer un fraccionamiento por peso molecular de la materia orgánica soluble (efluente de coagulación) mediante cromatografía de exclusión molecular (permeación en gel) y análisis detallado de las fracciones resultantes por UV, IR, HPLC y CG-MS.

Considerando que la transformación de la transformación de la materia orgánica recalcitrante por ozonación se ve limitada por la baja reactividad y el alto consumo de ozono, se recomienda lo siguientes estudios:

a) Evaluar otros métodos fisicoquímicos como etapa de pretratamiento, para remover la materia orgánica recalcitrante de alto peso molecular (principalmente, ácidos húmicos), buscando reducir no sólo el alto consumo de reactivos que se tienen con el proceso de coagulación, si no también, para disminuir la incorporación de compuestos químicos adicionales durante el tratamiento. Una alternativa puede ser la precipitación electroquímica.

b) Evaluar la oxidación química de la materia orgánica con ozono en dos etapas, primero llevar a cabo la oxidación vía ozono molecular con lo cual sabemos que se logra oxidar el 33% de materia orgánica remanente del proceso de coagulación y se tiene un incremento de la biodegradabilidad. En una segunda etapa, continuar con el proceso de oxidación por la vía de los radicales libres ($\bullet\text{OH}$). Éstos son menos selectivos que el ozono molecular para oxidar compuestos orgánicos y presentan cinéticas de reacción más rápidas.

c) Identificar en los lixiviados aquellas especies inorgánicas oxidables que no son parte de la materia orgánica recalcitrante y que reaccionan con el ozono consumiéndolo porque tienen constante de velocidad de reacción más que los compuestos orgánicos y que además no producen $\bullet\text{OH}$.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Alexander A (1973) Nonbiodegradable and other recalcitrant molecules. *Biotechnology and Bioengineering* 15, 611-647.

Alkalay D, Guerrero L, Lema JM, Mendez R, Chamy R (1998) Review: anaerobic treatment of municipal sanitary landfill leachates: the problem of refractory and toxic components. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 14, 309-320.

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

APHA, AWWA, WPCF (1995) Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th Edition. DC., U.S.A.

Artiola-Fortuny J, Fuller WH (1982) Humic substances in landfill leachates: I. Humic acid extraction and identification. *Journal Environmental Quality* 11(4): 663-669.

Bader H, Hoigné J (1981) Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research* 15, 89-112.

Baig S, Coulomb I, Courant P, Liechi P (1999) Treatment of landfill leachates: Lapeyrouse and Satrofd case studies. *Ozone Science & Engineering* 21, 1-22.

Baig S, Liechi PA (2001) Ozone treatment for biorefractory COD removal. *Water Science and Technology* 43(2), pp 197-204.

Beaman MS, Lambert SD, Graham NJD, Anderson R (1998) Role of ozone and recirculation in the stabilization of landfill and leachates. *Ozone Science & Engineering* 20, 121-132.

Beltrán FJ, García-Araya JF, Encinar JM (1997) Henry and mass transfer coefficients in the ozonation of wastewaters. *Ozone Science & Engineering* 19, 281-296.

Bigot V, Luck F, Paillard H, Wagner A (1994) Landfill leachate treatment: comparison of three oxidation processes using ozone. Proceedings of IOA regional conference Zurich 219-228.

Bin K, Roustan M (2000) Mass transfer in ozone reactors. Fundamental and engineering concepts for ozone reactor design. Proceedings of international specialized symposium. IOA European-African-Asian-Australasian Group. Toulouse, France.

Birsall CM, Jenkins AC, Spadinger E (1952) Iodometric determination of ozone. *Analytical Chemistry* 24(4), 662-664.

Box GEP, Hunter GW, Hunter JS (1978) Statistics for experimenters: An introduction to design, data analysis, and model building. John Wiley & Sons Inc. New York. USA.

Björnär E (1999) Coagulation-direct filtration of soft, low alkalinity humic waters. *Water Science and Technology* 40(9), 55-62.

CFR (2002) Title 40. Protection of environment, Chapter I. Environmental protection agency. Part 258. Criteria for municipal solid waste landfills. USA.

Chavez A, Jiménez B, Gilberg L (2002) Chemical water and wastewater treatment VII. Proceedings of the 10th Gothenburg symposium. IAWQ. Gothenburg, Sweden. 213-221.

Chianese A, Ranauro R, Verdone N (1999) Treatment of landfill leachate by reverse osmosis. *Water Research* 33(3), 647-652.

Chian SKE, DeWalle FB (1997) Characterization of soluble organic matter in leachate. *Environmental Science and Technology* 11(2), 158-163.

Cheremisinoff PN (1995) Solid/liquids separation: Technomic Publishing Co. Lancaster, Pennsylvania. USA.

Cortinas NC (1999) Minimización y manejo ambiental de los residuos sólidos. Instituto Nacional de Ecología (INE), Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. México

DGSU, Dirección General de Servicios Urbanos del Gobierno del Distrito Federal (1997). Subdirección de Desechos Sólidos. Información personal.

DGSU, Dirección General de Servicios Urbanos del Gobierno del Distrito Federal (2004). Subdirección de Desechos Sólidos. Información personal.

EPA SW 846 - 3015 method. Microwave assisted acid digestion of aqueous sample and extracts.

Fettig J, Stapel H, Steinert C, Geiger M (1996) Treatment of landfill leachate by preozonation and adsorption in activate carbon columns. *Water Science and Technology* 34 (9), 33-40.

Geenens D, Bixio B, Thoeye C (2000) Combined ozone-activate sludge treatment of landfill leachate. *Water Science and Technology* 44(2-3), 359-365.

Gunten UV, Laplanche A (2000) Concepts for ozone reactor design. Oxidation and disinfection with ozone: an overview. Proceedings of international specialized symposium. IOA European-African-Asian-Australasian Group. Toulouse, France.

Harris FM, Gaspar JA (1984) Management of leachate from sanitary landfills. *Resource Recovery of Municipal Solid Wastes* 84(265), 171-184.

Ho WS, Boyle C, Ham RK (1974) Chemical treatment of leachates from sanitary landfills. *Journal WPCF* 46(7), 1777-1791.

Hoigné J, Bader H (1983) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - II. *Water Research* 17, 185-194.

Hoigné J (1988) The chemistry of ozone in water. Process Technologies for Water Treatment. Ed. Stuki S. Plenum Press. New York. USA. 121-143.

Huang S, Diyamandoglu V, Fillos J (1993) Ozonation of leachates from aged domestic landfills. *Ozone Science & Engineering* 15, 433-444.

Hureiki L, Croué JP, Legube B, Doré M (1998) Ozonation of amino acids: ozone demand and aldehyde formation. *Ozone Science & Engineering* 20, 381-402.

Imai A, Onuma K, Inamori Y, Sudo R (1998) Effects of pre-ozonation in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process. *Environmental Technology* 19, 273-221.

Janex ML, Savoye P, Xu P, Rodriguez J, Lazarova V (2000) Ozone for urban wastewater disinfection: a new efficient alternative solution. Proceedings of international specialized symposium. IOA European-African-Asian-Australasian Group. Toulouse, France.

Jensen DL, Christensen TH (1999) Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. *Water Research* 33(9), 2139-2147.

Johannessen LM, Boyer G (1999) Observations of solid waste landfills in developing countries: Africa, Asia, and Latin America. The international bank for reconstruction and development. The World Bank. USA.

Kang KH, Shin SH, Park H (2002) Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research* 36 (16). 4023-4032.

Langlais B, Reckhow DA, Brink DR (1991) Ozone in water treatment/ application and engineering. Lewis Publishers. Chelsea, Michigan. USA.

Laplanche A (2003) Memorias del curso "Ozonation and adsorption process for the treatment of water and wastewater. Instituto de Ingeniería - Programa de maestría y doctorado en ingeniería - UNAM. Ciudad Universitaria, México D.F. 27-31 Octubre.

Lema JM, Mendez R, Blazquez R (1988) Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. *Water, Air and Soil Pollution* 40, 233-250.

McBean EA, Rovers FA, Farquha GJ (1995) Solid wastes landfill engineering and design. Chapter 11. Treatment of leachates. Practice Hall. New Jersey. USA.

Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. DOF. 24 diciembre 1996.

Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. DOF. 9 enero 1997.

Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicio público. DOF. 14 enero 1998.

Öman C, Hynning P (1993) Identification of organic compounds in municipal landfill leachates. *Environmental Pollution* 80, 265-271.

O'Melia CR, Becker WC, Au KK (1999) Removal of humic substances by coagulation. *Water Science and Technology* 40(9), 47-54.

Orta LMT, Monje RI, Rojas VN (1999) Manejo de los lixiviados y el biogás procedentes de rellenos sanitarios en México. *Ingeniería y Ciencias Ambientales* 10 (42), 13-21.

Orta de Velásquez MT, Ramírez ZRM, Monje RI, Martínez PJ, Díaz V, Urquiza G. (1997) Sustitución y disminución de consumo de reactivos químicos en la planta de tratamiento de lixiviados de Bordo Poniente. Informe de proyecto elaborado para la DGSU. Instituto de Ingeniería-UNAM.

Peters AT (1996) Purification of landfill leachate with membrane technology. *Water Quality International* September-October, 23-26.

Proyecto de norma (NOM-084-ECOL-1997) Que establece los requisitos para el diseño, construcción, operación y monitoreo de un relleno sanitario.

Qasim RS, Chiang W (1994) Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment. USA: Technomic Publishing Co. Lancaster Pennsylvania. USA.

Ramírez ZRM (1996) Contribution a l'étude de l'oxydation et de L'adsorption sur charbon actif de quelques phénylurées et de leurs métabolites. Thèse de Docteur de L'université De Rennes 1: Sciences Chimiques. No d'ordre: 1686.

Rice GR (2003) Ozone 101-What's it all about?. Regional conference. International ozone association (IOA). México. September 19.

Rebhum M, Manka J (1971) Classification of organics in secondary effluents. *Environmental Science & Technology* 5(7), 606-609.

Roustan M, Wang RY, Wolbert D (1996) Modeling hydrodynamics and mass transfer parameters in a continuous ozone bubble column. *Ozone Science & Engineering* 18, 99-115.

Seiss M, Gahr A. Niessner R (2001) Improved AOX degradation in UV oxidative wastewater treatment by dialysis with nanofiltration membrane. *Water Research* 35(4), 249-256.

Silverstein RM. Bassler GC. Morrill TC (1991) Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons. Inc. New York. USA.

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^{2+} processes for the oxidation of hazardous wastes. *Ozone Science & Engineering* 17, 119-134.

Staehelin J, Hoigné J. (1985) Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science Technology* 19(12), 1206-1213.

Steensen M (1997) Chemical oxidation for the treatment of leachates-process comparison and results from full-scale plants. *Water Science And Technology* 35 (4), 249-256.

Stevenson FJ (1982) Humus chemistry: genesis, composition, reactions. John Wiley and Sons, Inc. New York. USA.

Thurman EM, Malcolm RL (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology* 15(4), 463-466.

Trebouet D, Schlumpf JP, Jaouen P, Quemeneur F (2001) Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical nanofiltration processes. *Water Research* 35(12), 2935-2942.

Visvanathan C, Muttamara S, Babel S (1994) Treatment of landfill leachate by crossflow microfiltration and ozonation. *Separation Science and Technology* 29 (3), 315-333.

Weber W (1972) Physicochemical processes for water quality control. Wiley & Sons. Inc. New York. USA.

Wenzel A, Gahr A, Niessner R (1999) TOC-removal and degradation of pollutants in leachates using a thin-film photoreactor. *Water Research* 33 (4), 937-946.

Welander U, Henrysson T (1998) Physical and chemical treatment of a nitrified leachate from a municipal landfill. *Environmental Technology* 19(6), 591-599.

Willard HH, Merritt LL, Dean JA, Jettie FK (1998) Instrumental methods of analysis. Wadsworth Publishing Co. Belmont California. USA.

Zhou H, Smith WD (2000) Ozone mass transfer in water and wastewater treatment: experimental observation using a 2D laser particle dynamics analyzer. *Water Research* 34(3), 909-921.

ANEXOS

ANEXO 1 — COAGULACIÓN DE LIXIVIADOS

A1. RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS APARTIR DE DISEÑO FACTORIAL

Remoción de DQO y color por coagulación con sulfato férrico

No	Corrida	x1 Fe ₂ (SO ₄) ₃ (mg/L)	x2 pH	x3 Tiempo (min)	Respuesta promedio (Valor residual)*	
					y1 (Color) (U Pt-Co)	y2 (DQO) (mg/L)
1	1	3000 (+1)	6.15 (+1)	30 (+1)	320	1680
	2	3000 (+1)	6.18 (+1)	30 (+1)		
2	1	3000 (+1)	6.21 (+1)	10 (-1)	260	2030
	2	3000 (+1)	6.14 (+1)	10 (-1)		
3	1	3000 (+1)	4.07 (-1)	30 (+1)	185	1650
	2	3000 (+1)	4.16 (-1)	30 (+1)		
4	1	3000 (+1)	4.21 (-1)	10 (-1)	220	1670
	2	3000 (+1)	4.16 (-1)	10 (-1)		
5	1	1800 (-1)	6.24 (+1)	30 (+1)	1060	2445
	2	1800 (-1)	6.23 (+1)	30 (-1)		
6	1	1800 (-1)	6.17 (+1)	10 (-1)	2010	2895
	2	1800 (-1)	6.13 (+1)	10 (-1)		
7	1	1800 (-1)	4.12 (-1)	30 (+1)	387	1895
	2	1800 (-1)	4.09 (-1)	30 (+1)		
8	1	1800 (-1)	4.09 (-1)	10 (-1)	355	1900
	2	1800 (-1)	4.16 (-1)	10 (-1)		
				Valor inicial	8100	4845

*Valor residual corresponde al promedio de dos corridas experimentales

Remoción de DQO y color por coagulación con policloruro de aluminio

No		x1	x2	x3	Respuesta promedio (Valor residual)*	
Experimento	Corrida	PCA (mg/L)	pH	Tiempo (min)	y1 (Color) (U Pt-Co)	y2 (DQO) (mg/L)
1	1	2000 (+1)	6.52 (+1)	30 (+1)	605	2775
	2	2000 (+1)	6.55 (+1)	30 (+1)		
2	1	2000 (+1)	6.54 (+1)	10 (-1)	678	2510
	2	2000 (+1)	6.53 (+1)	10 (-1)		
3	1	2000 (+1)	4.15 (-1)	30 (+1)	230	2210
	2	2000 (+1)	4.39 (-1)	30 (+1)		
4	1	2000 (+1)	4.06 (-1)	10 (-1)	248	2085
	2	2000 (+1)	4.07 (-1)	10 (-1)		
5	1	1000 (-1)	6.52 (+1)	30 (+1)	1265	2805
	2	1000 (-1)	6.62 (+1)	30 (+1)		
6	1	1000 (-1)	6.58 (+1)	10 (-1)	785	2885
	2	1000 (-1)	6.57 (+1)	10 (-1)		
7	1	1000 (-1)	4.05 (-1)	30 (+1)	375	1880
	2	1000 (-1)	4.08 (-1)	30 (+1)		
8	1	1000 (-1)	4.18 (-1)	10 (-1)	335	1970
	2	1000 (-1)	4.21 (-1)	10 (-1)		
				Valor inicial	8100	4330

*Valor residual corresponde al promedio de dos corridas experimentales

A2. ECUACIONES QUE DESCRIBEN LA REMOCIÓN DQO Y COLOR DE ACUERDO A UN POLINOMIO

Los resultados experimentales obtenidos a partir del diseño factorial fueron representados mediante un modelo polinomial de primer orden de acuerdo a la ecuación general: $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{1,2}x_1x_2 + b_{1,3}x_1x_3 + b_{2,3}x_2x_3 + b_{1,2,3}x_1x_2x_3$. En esta ecuación y representa la variable de respuesta (DQO, color), x_1, \dots, x_3 las variables independientes (dosis, pH y tiempo de mezcla lenta) en unidades codificadas y $b_0, \dots, b_{1,2,3}$ los coeficientes de las variables independientes. A continuación se presenta en de resumida la manera como se obtuvieron las ecuaciones correspondientes.

— COAGULACIÓN CON SULFATO FÉRRICO —

Matriz del diseño factorial y resultados experimentales de remoción de DQO

Exp.	x0	x1	x2	x3	x1x2	x1x3	x2x3	x1x2x3	DQO yf	DQO (yi-yf)
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1680	3165
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	2030	2822
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1650	3195
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1670	3175
5	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	2445	2400
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	2895	1950
7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1895	2950
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1900	2945

Resumen de cálculo de los coeficientes b_0, \dots, b_7 de las variables independiente x_1, x_2, x_3 y sus interrelaciones correspondientes.

	$x_0*(y_i-y_f)$	$x_1*(y_i-y_f)$	$x_2*(y_i-y_f)$	$x_3*(y_i-y_f)$	$x_1x_2*(y_i-y_f)$	$x_1x_3*(y_i-y_f)$	$x_2x_3*(y_i-y_f)$	$x_1x_2x_3*(y_i-y_f)$
1	3165	3165	3165	3165	3165	3165	3165	3165
2	2822	2822	2822	-2822	2822	-2822	-2822	-2822
3	3195	3195	-3195	3195	-3195	3195	-3195	-3195
4	3175	3175	-3175	-3175	-3175	-3175	3175	3175
5	2400	-2400	2400	2400	-2400	-2400	2400	-2400
6	1950	-1950	1950	-1950	-1950	1950	-1950	1950
7	2950	-2950	-2950	2950	2950	-2950	-2950	2950
8	2945	-2945	-2945	-2945	2945	2945	2945	-2945
	2825	264	-241	102	145	-12	96	-15
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7

Ecuación del modelo polinomial que representa la remoción de DQO con sulfato férrico:

$$y_1 \text{ (mg DQO/L)} = 2825 + 264 x_1 - 241 x_2 + 102x_3 + 145x_1x_2 - 12x_1x_3 + 96x_2x_3 - 15x_1x_2x_3$$

Matriz del diseño factorial y resultados experimentales de remoción de color

Exp.	x0	x1	x2	x3	x1x2	x1x3	x2x3	x1x2x3	Color yf	Color (yi-yf)
1	1	1	1	1	1	1	1	1	320	7815
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	260	7869
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	185	7935
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	220	7904
5	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1060	7156
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	2010	6311
7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	386	7756
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	355	7784

Resumen de cálculo de los coeficientes b0 ...b7 de las variables independiente x1, x2, x3 y sus interrelaciones correspondientes

	x0*(yi-yf)	x1*(yi-yf)	x2*(yi-yf)	x3*(yi-yf)	x1x2*(yi-yf)	x1x3*(yi-yf)	x2x3*(yi-yf)	x1x2x3*(yi-yf)
1	7815	7815	7815	7815	7815	7815	7815	7815
2	7869	7869	7869	-7869	7869	-7869	-7869	-7869
3	7935	7935	-7935	7935	-7935	7935	-7935	-7935
4	7904	7904	-7904	-7904	-7904	-7904	7904	7904
5	7156	-7156	7156	7156	-7156	-7156	7156	-7156
6	6311	-6311	6311	-6311	-6311	6311	-6311	6311
7	7756	-7756	-7756	7756	7756	-7756	-7756	7756
8	7784	-7784	-7784	-7784	7784	7784	7784	-7784
	7566	314	-279	99	240	-105	99	-120
	b0	b1	b2	b3	b4	b5	b6	b7

Ecuación del modelo polinomial que representa la remoción de color con sulfato férrico:

$$y_2 (\text{U Pt-Co}) = 7566 + 314 x_1 - 279 x_2 + 99x_3 + 240x_1x_2 - 105x_1x_3 + 99x_2x_3 - 120x_1x_2x_3$$

– COAGULACIÓN CON POLICLORURO DE ALUMINIO –

Matriz del diseño factorial y resultados experimentales de remoción de DQO

Exp.	x0	x1	x2	x3	x1x2	x1x3	x2x3	x1x2x3	DQO yf	DQO (yi-yf)
1	1	1	1	1	1	1	1	1	2775	1555
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	2510	1820
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	2210	2120
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	2085	2245
5	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	2805	1525
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	2885	1445
7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1880	2450
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1970	2360

Resumen de cálculo de los coeficientes b0 ...b7 de las variables independiente x1, x2, x3 y sus interrelaciones correspondientes.

	x0*(yi-yf)	x1*(yi-yf)	x2*(yi-yf)	x3*(yi-yf)	x1x2*(yi-yf)	x1x3*(yi-yf)	x2x3*(yi-yf)	x1x2x3*(yi-yf)
1	1555	1555	1555	1555	1555	1555	1555	1555
2	1820	1820	1820	-1820	1820	-1820	-1820	-1820
3	2120	2120	-2120	2120	-2120	2120	-2120	-2120
4	2245	2245	-2245	-2245	-2245	-2245	2245	2245
5	1525	-1525	1525	1525	-1525	-1525	1525	-1525
6	1445	-1445	1445	-1445	-1445	1445	-1445	1445
7	2450	-2450	-2450	2450	2450	-2450	-2450	2450
8	2360	-2360	-2360	-2360	2360	2360	2360	-2360
	1940	-5	-354	-28	106	-70	-19	-16
	b0	b1	b2	b3	b4	b5	b6	b7

Ecuación del modelo polinomial que representa la remoción de DQO con policloruro de aluminio:

$$y_3 \text{ (mg DQO/L)} = 1940 - 5x_1 - 354x_2 - 28x_3 + 106x_1x_2 - 70x_1x_3 - 19x_2x_3 - 16x_1x_2x_3$$

Matriz del diseño factorial y resultados experimentales de remoción de Color

Exp.	x0	x1	x2	x3	x1x2	x1x3	x2x3	x1x2x3	DQO yf	DQO (yi-yf)
1	1	1	1	1	1	1	1	1	605	7397
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	678	7312
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	230	7833
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	248	7812
5	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1265	6629
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	785	7187
7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	375	7664
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	335	7711

Resumen de cálculo de los coeficientes b0...b7 de las variables independiente x1, x2, x3 y sus interrelaciones correspondientes.

	x0*(yi-yf)	x1*(yi-yf)	x2*(yi-yf)	x3*(yi-yf)	x1x2*(yi-yf)	x1x3*(yi-yf)	x2x3*(yi-yf)	x1x2x3*(yi-yf)
1	7397	7397	7397	7397	7397	7397	7397	7397
2	7312	7312	7312	-7312	7312	-7312	-7312	-7312
3	7833	7833	-7833	7833	-7833	7833	-7833	-7833
4	7812	7812	-7812	-7812	-7812	-7812	7812	7812
5	6629	-6629	6629	6629	-6629	-6629	6629	-6629
6	7187	-7187	7187	-7187	-7187	7187	-7187	7187
7	7664	-7664	-7664	7664	7664	-7664	-7664	7664
8	7711	-7711	-7711	-7711	7711	7711	7711	-7711
	7443	145	-312	-62	78	89	-56	72
	b0	b1	b2	b3	b4	b5	b6	b7

Ecuación del modelo polinomial que representa la remoción de color con policloruro de aluminio:

$$Y4 (\text{U Pt-Co}) = 7443 + 145x_1 - 312x_2 - 62x_3 + 781x_2 + 89x_1x_3 - 56x_2x_3 + 72x_1x_2x_3$$

A3. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE COAGULACIÓN UTILIZANDO LAS ECUACIONES POLINOMIALES

REMOCIÓN DE DQO CON SULFATO FÉRRICO

$$y1 \text{ (mg DQO/L)} = 2825 + 264 x1 - 241 x2 + 102x3 + 145x1x2 - 12x1x3 + 96x2x3 - 15x1x2x3$$

Valores codificados utilizados en la simulación

	x1	x2	x3
Valor codificado	Dosis (mg/L)	pH	Tiempo (min)
1	3000	6.0	30.0
0.5	2700	5.5	25.0
0.25	2550	5.3	22.5
0	2400	5.0	20.0
-0.25	2250	4.8	17.5
-0.5	2100	4.5	15.0
-1	1800	4.0	10.0

	Variable	Valor codificado	DQO (mg/L)	Remoción (%)
1	x1	1.00	3169	65
	x2	1.00		
	x3	1.00		
2	x1	0.50	2974	61
	x2	1.00		
	x3	1.00		
3	x1	0.25	2877	59
	x2	1.00		
	x3	1.00		
4	x1	0.00	2781	57
	x2	1.00		
	x3	1.00		
5	x1	-0.25	2685	55
	x2	1.00		
	x3	1.00		
6	x1	-0.50	2588	53
	x2	1.00		
	x3	1.00		
7	x1	-1.00	2396	49
	x2	1.00		
	x3	1.00		
8	x1	1.00	3174	66
	x2	0.50		
	x3	1.00		

9	x1	0.50	3014	62
	x2	0.50		
	x3	1.00		
10	x1	0.25	2934	61
	x2	0.50		
	x3	1.00		
11	x1	0.00	2854	59
	x2	0.50		
	x3	1.00		
12	x1	-0.25	2774	57
	x2	0.50		
	x3	1.00		
13	x1	-0.50	2694	56
	x2	0.50		
	x3	1.00		
14	x1	-1.00	2534	52
	x2	0.50		
	x3	1.00		
15	x1	1.00	3177	66
	x2	0.25		
	x3	1.00		
16	x1	0.50	3034	63
	x2	0.25		
	x3	1.00		
17	x1	0.25	2962	61
	x2	0.25		
	x3	1.00		

18	x1	0.00	2890	60
	x2	0.25		
	x3	1.00		
19	x1	-0.25	2818	58
	x2	0.25		
	x3	1.00		
20	x1	-0.50	2746	57
	x2	0.25		
	x3	1.00		
21	x1	-1.00	2603	54
	x2	0.25		
	x3	1.00		
22	x1	1.00	3181	66
	x2	0.00		
	x3	1.00		
23	x1	0.50	3054	63
	x2	0.00		
	x3	1.00		
24	x1	0.25	2990	62
	x2	0.00		
	x3	1.00		
25	x1	0.00	2926	60
	x2	0.00		
	x3	1.00		
26	x1	-0.25	2863	59
	x2	0.00		
	x3	1.00		
27	x1	-0.50	2799	58
	x2	0.00		
	x3	1.00		
28	x1	-1.00	2672	55
	x2	0.00		
	x3	1.00		
29	x1	1.00	3185	66
	x2	-0.25		
	x3	1.00		
30	x1	0.50	3074	63
	x2	-0.25		
	x3	1.00		
31	x1	0.25	3018	62
	x2	-0.25		
	x3	1.00		
32	x1	0.00	2963	61
	x2	-0.25		
	x3	1.00		
33	x1	-0.25	2907	60
	x2	-0.25		
	x3	1.00		

34	x1	-0.50	2852	59
	x2	-0.25		
	x3	1.00		
35	x1	-1.00	2740	57
	x2	-0.25		
	x3	1.00		
36	x1	1.00	3189	66
	x2	-0.50		
	x3	1.00		
37	x1	0.50	3094	64
	x2	-0.50		
	x3	1.00		
38	x1	0.25	3046	63
	x2	-0.50		
	x3	1.00		
39	x1	0.00	2999	62
	x2	-0.50		
	x3	1.00		
40	x1	-0.25	2952	61
	x2	-0.50		
	x3	1.00		
41	x1	-0.50	2904	60
	x2	-0.50		
	x3	1.00		
42	x1	-1.00	2809	58
	x2	-0.50		
	x3	1.00		
43	x1	1.00	3196	66
	x2	-1.00		
	x3	1.00		
44	x1	0.50	3154	65
	x2	-1.00		
	x3	1.00		
45	x1	0.25	3103	64
	x2	-1.00		
	x3	1.00		
46	x1	0.00	3072	63
	x2	-1.00		
	x3	1.00		
47	x1	-0.25	3041	63
	x2	-1.00		
	x3	1.00		
48	x1	-0.50	3009	62
	x2	-1.00		
	x3	1.00		
49	x1	-1.00	2947	61
	x2	-1.00		
	x3	1.00		

REMOCIÓN DE COLOR CON SULFATO FÉRRICO

$$y_2 \text{ (U Pt-Co)} = 7566 + 314 x_1 - 279 x_2 + 99x_3 + 240x_1x_2 - 105x_1x_3 + 99x_2x_3 - 120x_1x_2x_3$$

Valores codificados utilizados en la simulación

	x1	x2	x3
Valor codificado	Dosis (mg/L)	pH	Tiempo (min)
1	3000	6.0	30.0
0.5	2700	5.5	25.0
0.25	2550	5.3	22.5
0	2400	5.0	20.0
-0.25	2250	4.8	17.5
-0.5	2100	4.5	15.0
-1	1800	4.0	10.0

	Variable	Valor codificado	Color (U Pt-Co)	Remoción (%)
1	x1	1.00	7814	96
	x2	1.00		
	x3	1.00		
2	x1	0.50	7650	94
	x2	1.00		
	x3	1.00		
3	x1	0.25	7567	93
	x2	1.00		
	x3	1.00		
4	x1	0.00	7485	92
	x2	1.00		
	x3	1.00		
5	x1	-0.25	7403	91
	x2	1.00		
	x3	1.00		
6	x1	-0.50	7321	90
	x2	1.00		
	x3	1.00		
7	x1	-1.00	7156	88
	x2	1.00		
	x3	1.00		
8	x1	1.00	7844	97
	x2	0.50		
	x3	1.00		

9	x1	0.50	7710	95
	x2	0.50		
	x3	1.00		
10	x1	0.25	7642	94
	x2	0.50		
	x3	1.00		
11	x1	0.00	7575	94
	x2	0.50		
	x3	1.00		
12	x1	-0.25	7508	93
	x2	0.50		
	x3	1.00		
13	x1	-0.50	7441	92
	x2	0.50		
	x3	1.00		
14	x1	-1.00	7306	90
	x2	0.50		
	x3	1.00		
15	x1	1.00	7859	97
	x2	0.25		
	x3	1.00		
16	x1	0.50	7740	96
	x2	0.25		
	x3	1.00		
17	x1	0.25	7680	95
	x2	0.25		
	x3	1.00		

18	x1	0.00	7620	94
	x2	0.25		
	x3	1.00		
19	x1	-0.25	7550	93
	x2	0.25		
	x3	1.00		
20	x1	-0.50	7501	93
	x2	0.25		
	x3	1.00		
21	x1	-1.00	7381	91
	x2	0.25		
	x3	1.00		
22	x1	1.00	7874	97
	x2	0.00		
	x3	1.00		
23	x1	0.50	7770	96
	x2	0.00		
	x3	1.00		
24	x1	0.25	7717	95
	x2	0.00		0
	x3	1.00		0
25	x1	0.00	7665	95
	x2	0.00		0
	x3	1.00		0
26	x1	-0.25	7613	94
	x2	0.00		0
	x3	1.00		0
27	x1	-0.50	7561	93
	x2	0.00		0
	x3	1.00		0
28	x1	-1.00	7456	92
	x2	0.00		0
	x3	1.00		0
29	x1	1.00	7889	97
	x2	-0.25		0
	x3	1.00		0
30	x1	0.50	7800	96
	x2	-0.25		0
	x3	1.00		0
31	x1	0.25	7755	96
	x2	-0.25		0
	x3	1.00		0
32	x1	0.00	7710	95
	x2	-0.25		0
	x3	1.00		0
33	x1	-0.25	7665	95
	x2	-0.25		0
	x3	1.00		0

34	x1	-0.50	7621	94
	x2	-0.25		0
	x3	1.00		0
35	x1	-1.00	7531	93
	x2	-0.25		0
	x3	1.00		0
36	x1	1.00	7904	98
	x2	-0.50		0
	x3	1.00		0
37	x1	0.50	7830	97
	x2	-0.50		0
	x3	1.00		0
38	x1	0.25	7792	96
	x2	-0.50		0
	x3	1.00		0
39	x1	0.00	9325	115
	x2	-0.50		0
	x3	1.00		0
40	x1	-0.25	7718	95
	x2	-0.50		0
	x3	1.00		0
41	x1	-0.50	7681	95
	x2	-0.50		0
	x3	1.00		0
42	x1	-1.00	7606	94
	x2	-0.50		0
	x3	1.00		0
43	x1	1.00	7934	98
	x2	-1.00		0
	x3	1.00		0
44	x1	0.50	7890	97
	x2	-1.00		0
	x3	1.00		0
45	x1	0.25	7867	97
	x2	-1.00		0
	x3	1.00		0
46	x1	0.00	7845	97
	x2	-1.00		0
	x3	1.00		0
47	x1	-0.25	7823	97
	x2	-1.00		0
	x3	1.00		0
48	x1	-0.50	7801	96
	x2	-1.00		0
	x3	1.00		0
49	x1	-1.00	7756	96
	x2	-1.00		
	x3	1.00		

REMOCIÓN DE DQO CON POLICLORURO DE ALUMINIO

$$y_1 \text{ (mg DQO/L)} = 1940 - 5x_1 - 354x_2 - 28x_3 + 106x_1x_2 - 70x_1x_3 - 19x_2x_3 - 16x_1x_2x_3$$

Valores codificados utilizados para la aplicación del modelo

Variables	x1	x2	x3
Valor codificado	Dosis	pH	Tiempo (min)
1	2000	7.0	30.0
0.5	1750	6.5	25.0
0.25	1625	6.3	22.5
0	1500	6.0	20.0
-0.25	1375	5.8	17.5
-0.5	1250	5.5	15.0
-1	1000	5.0	10.0

	Variables	Valor codificado	DQO (mg/L)	Remoción (%)
1	x1	1	1383	32
	x2	1		
	x3	1		
2	x1	0.5	1374	32
	x2	1		
	x3	1		
3	x1	0.25	1370	32
	x2	1		
	x3	1		
4	x1	0	1365	32
	x2	1		
	x3	1		
5	x1	-0.25	1361	31
	x2	1		
	x3	1		
6	x1	-0.5	1357	31
	x2	1		
	x3	1		
7	x1	-1	1348	31
	x2	1		
	x3	1		
8	x1	1	1524	35
	x2	0.5		
	x3	1		

9	x1	0.5	1538	36
	x2	0.5		
	x3	1		
10	x1	0.25	1545	36
	x2	0.5		
	x3	1		
11	x1	0	1552	36
	x2	0.5		
	x3	1		
12	x1	-0.25	1559	36
	x2	0.5		
	x3	1		
12	x1	-0.25	1559	36
	x2	0.5		
	x3	1		
13	x1	-0.5	1566	36
	x2	0.5		
	x3	1		
14	x1	-1	1581	37
	x2	0.5		
	x3	1		
15	x1	1	1594	37
	x2	0.25		
	x3	1		
16	x1	0.5	1620	37
	x2	0.25		
	x3	1		

17	x1	0.25	1633	38
	x2	0.25		
	x3	1		
18	x1	0	1646	38
	x2	0.25		
	x3	1		
19	x1	-0.25	1658	38
	x2	0.25		
	x3	1		
20	x1	-0.5	1671	39
	x2	0.25		
	x3	1		
21	x1	-1	1697	39
	x2	0.25		
	x3	1		
22	x1	1	1664	38
	x2	0		
	x3	1		
23	x1	0.5	1702	39
	x2	0		
	x3	1		
24	x1	0.25	1720	40
	x2	0		
	x3	1		
25	x1	0	1739	40
	x2	0		
	x3	1		
26	x1	-0.25	1758	41
	x2	0		
	x3	1		
27	x1	-0.5	1776	41
	x2	0		
	x3	1		
28	x1	-1	1813	42
	x2	0		
	x3	1		
29	x1	1	1735	40
	x2	-0.25		
	x3	1		
30	x1	0.5	1784	41
	x2	-0.25		
	x3	1		
31	x1	0.25	1808	42
	x2	-0.25		
	x3	1		
32	x1	0	1832	42
	x2	-0.25		
	x3	1		
33	x1	-0.25	1857	43
	x2	-0.25		
	x3	1		

34	x1	-0.5	1881	43
	x2	-0.25		
	x3	1		
35	x1	-1	1930	45
	x2	-0.25		
	x3	1		
36	x1	1	1805	42
	x2	-0.5		
	x3	1		
37	x1	0.5	1866	43
	x2	-0.5		
	x3	1		
38	x1	0.25	1896	44
	x2	-0.5		
	x3	1		
39	x1	0	1926	44
	x2	-0.5		
	x3	1		
40	x1	-0.25	1956	45
	x2	-0.5		
	x3	1		
41	x1	-0.5	1986	46
	x2	-0.5		
	x3	1		
42	x1	-1	2046	47
	x2	-0.5		
	x3	1		
43	x1	1	1946	45
	x2	-1		
	x3	1		
44	x1	0.5	2029	47
	x2	-1		
	x3	1		
45	x1	0.25	2071	48
	x2	-1		
	x3	1		
46	x1	0	2113	49
	x2	-1		
	x3	1		
47	x1	-0.25	2181	50
	x2	-1		
	x3	1		
48	x1	-0.5	2196	51
	x2	-1		
	x3	1		
49	x1	-1	2279	53
	x2	-1		
	x3	1		

REMOCIÓN DE COLOR CON POLICLORURO DE ALUMINIO

$$y_2 \text{ (U Pt-Co)} = 7473 + 145x_1 - 312x_2 - 62x_3 + 781x_2 + 89x_1x_3 - 56x_2x_3 + 72x_1x_2x_3$$

Valores codificados utilizados para la aplicación del modelo

Variables	x1	x2	x3
Valor codificado	Dosis	pH	Tiempo (min)
1	2000	7.0	30.0
0.5	1750	6.5	25.0
0.25	1625	6.3	22.5
0	1500	6.0	20.0
-0.25	1375	5.8	17.5
-0.5	1250	5.5	15.0
-1	1000	5.0	10.0

	Variables	Valor codificado	DQO (mg/L)	Remoción (%)
1	x1	1	7397	91
	x2	1		
	x3	1		
2	x1	0.5	7205	89
	x2	1		
	x3	1		
3	x1	0.25	7174	88
	x2	1		
	x3	1		
4	x1	0	7013	87
	x2	1		
	x3	1		
5	x1	-0.25	6917	85
	x2	1		
	x3	1		
6	x1	-0.5	6821	84
	x2	1		
	x3	1		
7	x1	-1	6629	82
	x2	1		
	x3	1		
8	x1	1	7506	93
	x2	0.5		
	x3	1		

9	x1	0.5	7352	91
	x2	0.5		
	x3	1		
10	x1	0.25	7274	90
	x2	0.5		
	x3	1		
11	x1	0	7197	89
	x2	0.5		
	x3	1		
12	x1	-0.25	7120	88
	x2	0.5		
	x3	1		
12	x1	-0.25	7120	88
	x2	0.5		
	x3	1		
13	x1	-0.5	7043	87
	x2	0.5		
	x3	1		
14	x1	-1	6888	85
	x2	0.5		
	x3	1		
15	x1	1	7506	93
	x2	0.25		
	x3	1		
16	x1	0.5	7425	92
	x2	0.25		
	x3	1		

17	x1	0.25	7357	91
	x2	0.25		
	x3	1		
18	x1	0	7289	90
	x2	0.25		
	x3	1		
19	x1	-0.25	7221	89
	x2	0.25		
	x3	1		
20	x1	-0.5	7153	88
	x2	0.25		
	x3	1		
21	x1	-1	7018	87
	x2	0.25		
	x3	1		
22	x1	1	7615	94
	x2	0		
	x3	1		
23	x1	0.5	7498	93
	x2	0		
	x3	1		
24	x1	0.25	7440	92
	x2	0		
	x3	1		
25	x1	0	7381	91
	x2	0		
	x3	1		
26	x1	-0.25	7323	90
	x2	0		
	x3	1		
27	x1	-0.5	7264	90
	x2	0		
	x3	1		
28	x1	-1	7147	88
	x2	0		
	x3	1		
29	x1	1	7670	95
	x2	-0.25		
	x3	1		
30	x1	0.5	7571	93
	x2	-0.25		
	x3	1		
31	x1	0.25	7522	93
	x2	-0.25		
	x3	1		
32	x1	0	7473	92
	x2	-0.25		
	x3	1		
33	x1	-0.25	7424	92
	x2	-0.25		
	x3	1		

34	x1	-0.5	7375	91
	x2	-0.25		
	x3	1		
35	x1	-1	7277	90
	x2	-0.25		
	x3	1		
36	x1	1	7712	95
	x2	-0.5		
	x3	1		
37	x1	0.5	7645	94
	x2	-0.5		
	x3	1		
38	x1	0.25	7605	94
	x2	-0.5		
	x3	1		
39	x1	0	7565	93
	x2	-0.5		
	x3	1		
40	x1	-0.25	7525	93
	x2	-0.5		
	x3	1		
41	x1	-0.5	7486	92
	x2	-0.5		
	x3	1		
42	x1	-1	7406	91
	x2	-0.5		
	x3	1		
43	x1	1	7833	97
	x2	-1		
	x3	1		
44	x1	0.5	7791	96
	x2	-1		
	x3	1		
45	x1	0.25	7770	96
	x2	-1		
	x3	1		
46	x1	0	7749	96
	x2	-1		
	x3	1		
47	x1	-0.25	7728	95
	x2	-1		
	x3	1		
48	x1	-0.5	7707	95
	x2	-1		
	x3	1		
49	x1	-1	7665	95
	x2	-1		
	x3	1		

A2 TRANSFERENCIA DE MASA DE OZONO EN LIXIVIADO TRATADOS

$Q_G = 0.2 \text{ L/min}; [\text{O}]_{GE} = 38.7 \text{ mg/L}$

Q_L	0.36 L/min	0.18 L/min	0.12 L/min	0.09L/min
TRH	5 min	10 min	20 min	15 min
Tiempo (min)	$[\text{O}_3]_L$ (mg/L)	$[\text{O}_3]_L$ (mg/L)	$[\text{O}_3]_L$ (mg/L)	$[\text{O}_3]_L$ (mg/L)
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.10	0.23	0.04	0.90
10	0.44	0.88	0.92	1.52
15	0.48	1.20	1.12	2.18
20	0.53	1.40	1.50	2.24
25	0.57	1.42	1.54	2.25
30	0.57	1.42	1.54	2.27
35	0.57	1.42	1.54	2.30
40	0.57	1.42	1.54	2.30
$[\text{O}_3]_L(\text{mg/L})=$	0.57	1.42	1.54	2.30
$[\text{O}_3]_{GS}(\text{mg/L})=$	0.36	0.24	0.60	0.48
$[\text{O}_3]_T (\text{mg/min}) =$	7.67	7.69	7.62	7.64
$k_{La} (\text{min}^{-1})=$	0.58	0.65	0.66	0.75

$Q_G = 0.3 \text{ L/min}; [\text{O}]_{GE} = 38.7 \text{ mg/L}$

Q_L	0.36 L min	0.18 L/min	0.12 L min	0.09L min
TRH	5 min	10 min	20 min	15 min
Tiempo (min)	$[\text{O}_3]_L$ (mg/L)	$[\text{O}_3]_L$ (mg/L)	$[\text{O}_3]_L$ (mg/L)	$[\text{O}_3]_L$ (mg/L)
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	1.17	1.43	1.50	1.34
10	1.71	2.48	2.37	2.45
15	1.80	2.88	2.83	2.95
20	1.88	2.91	3.13	3.37
25	1.88	2.90	3.27	3.37
30	1.88	2.90	3.27	3.37
35	1.88	2.90	3.27	3.37
40	1.88	2.90	3.27	3.37
$[\text{O}_3]_L=$	1.88	2.90	3.27	3.37
$[\text{O}_3]_{GS}=$	0.58	0.88	1.36	0.80
$[\text{O}_3]_T (\text{mg/min}) =$	11.44	11.35	11.37	7.64
$k_{La} (\text{min}^{-1})=$	1.10	1.32	1.43	1.44

$Q_G = 0.4 \text{ L/min}; [O]_{GE} = 38.7 \text{ mg/L}$

Q_L	0.36 L/min	0.18 L/min	0.12 L/min	0.09L/min
TRH	5 min	10 min	20 min	15 min
Tiempo	$[O_3]_L$	$[O_3]_L$	$[O_3]_L$	$[O_3]_L$
(min)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	1.57	1.56	2.02	2.04
10	2.70	2.64	3.31	3.43
15	3.10	3.04	3.70	4.10
20	3.09	3.22	3.89	4.42
25	3.09	3.33	3.99	4.41
30	3.09	3.52	4.19	4.41
35	3.09	3.55	4.21	4.41
40		3.56	4.27	4.41
$[O_3]_L(\text{mg/L})=$	3.10	3.52	4.27	4.41
$[O_3]_{GS}(\text{mg/L})=$	1.32	1.08	1.56	2.76
$[O_3]_T (\text{mg/min}) =$	14.95	15.04	14.86	14.38
$k_{La} (\text{min}^{-1})=$	1.81	2.01	2.41	2.44

$Q_G = 0.6 \text{ L/min}; [O]_{GE} = 38.7 \text{ mg/L}$

Q_L	0.36 L/min	0.18 L/min	0.12 L/min	0.09L/min
TRH	5 min	10 min	20 min	15 min
Tiempo	$[O_3]_L$	$[O_3]_L$	$[O_3]_L$	$[O_3]_L$
(min)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
0	0.00	0.00	0.00	0.00
2	1.65		1.11	
4	3.68		2.93	
5	4.24	4.23	4.06	3.58
6	4.46			
7	4.74		4.80	
8	4.92		4.98	
9	5.06	5.16	5.18	
10	5.01	5.16	5.20	5.22
15	5.11		5.21	5.22
$[O_3]_L(\text{mg/L})=$	5.11	5.16	5.22	5.22
$[O_3]_{GS}(\text{mg/L})=$	2.76	4.16	4.32	4.80
$[O_3]_T (\text{mg/min}) =$	21.56	20.72	20.63	20.34
$k_{La} (\text{min}^{-1})=$	4.64	4.53	4.57	4.58

ANEXO 3 — PUBLICACIONES INTERNACIONALES DEL TRABAJO DE TESIS

1. Removal and Transformation of Recalcitrant Organic Matter from Stabilized Saline Landfill Leachates by Coagulation-Ozonation Coupling Processes. **I Monje R**, M.T Orta de Velásquez. *Water Research*. En prensa. Aceptado para su publicación el 16 de Febrero de 2004.
2. Stabilized Landfill Leachates Treated with Coagulation and Ozonation: Color removal and Ozone Mass Transfer. M.T Orta de Velásquez. **I Monje R**. Aceptado para presentación oral. International Conference: Advances in Science and Engineering for Industrial Application of Ozone and Related Oxidants. IOA European-African-Asian-Australasian Group. Barcelona, España. 10 a 2 de marzo 2004.
3. Application of ozone in the transformation of recalcitrant organic matter from saline landfill leachates. **I Monje R**, M.T Orta de Velásquez. Abstracts of Presentation. Regional Conference. International Ozone Association (IOA). Mexico, D.F. 19-20 September 2002.
4. Ozone System Design Proposal for Color Removal in Sanitary Landfill Leachates. **I. Monje Ramírez**, M.T Orta de Velásquez, A Laplanche, R Gutiérrez Castro. Proceedings of International Specialised Symposium. IOA European-African-Asia-Australasian-Group. Toulouse. France. 3-10 March 2000.
5. Improvement of the coagulation-flocculation process in a sanitary landfill leachate treatment plant. **I. Monje Ramírez**. M.T Orta de Velásquez. C Gómez Cardoso. M. Ramírez Zamora. Abstracts of IAWQ 4th Specialised Conference on Small Wastewater Treatment Plants. Stratford-upon-Avon, UK. 18-21 April 1999.

Artículo en prensa. Journal Water Research IAWQ.

Fecha de aceptación: 16 de Febrero de 2004.

Removal and Transformation of Recalcitrant Organic Matter from Stabilized Saline Landfill Leachates by Coagulation-Ozonation Coupling Processes

I. Monje Ramirez,* M.T. Orta de Velásquez

Instituto de Ingeniería, Coordinación de Ingeniería Ambiental,

Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-472, Coyoacán 04510, D.F

México *e-mail: imonjer@iingen.unam.mx Tel. (525) 6223320

Abstract

The Bordo Poniente sanitary landfill in Mexico City currently receives 11,500 ton/day of solid wastes. The landfill has been in operation since 1985, in what was formerly Texcoco Lake, now a dried-up lakebed. The physico-chemical characteristics of the leachate generated by this particular landfill are altered by the incorporation of freatic saline water present in the area. This paper reports the results from a study evaluating coagulation and ozonation as alternative processes for removing and transforming recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachate. Coagulation with ferric sulfate was found to remove up to 67% of COD and 96% of leachate color. The remaining 33% COD was removed with ozone. Recalcitrant organic matter removal by ozonation is limited by the reaction kinetic due mainly to ozone's low reactivity with the organic compounds present in the leachates (amines, amides, alcohols, aliphatic compounds, and carboxylic acids). However, ozone contributes greatly to changing the recalcitrant characteristics of organic matter. Leachate biodegradability was found to be significantly enhanced through ozonation: BOD₅ values reach 265%, and the BOD₅/COD ratio increases from 0.003 to 0.015. Infrared analysis of ozonated leachates shows that the main by-products of recalcitrant organic matter ozonation are an increase in the hydroxyl and carboxylic groups, and the presence of aldehydes groups.

Key Words: Saline landfill leachates; Recalcitrant organic matter; Coagulation; Ozonation; Ozonation by-products

Nomenclature

$x_1, x_2, x_3,$	Independent variables
AOPs	Advanced Oxidation Processes
AOX	Absorbable Organic Halogens
BOD ₅	Biological Oxygen Demand (mg O ₂ /L)
CFMF	Crossflow Micro Filtration
COD	Chemical Oxygen Demand (mg O ₂ /L)
k	Removal rate constant (min ⁻¹)
PAC	Powdered Activated Carbon
TOC	Total Organic Carbon (mg C/L)

1. Introduction

The stabilized leachates from sanitary landfills are characterized by high concentrations of recalcitrant organic matter (BOD₅/COD <0.1). A significant proportion of recalcitrant material (>60% of TOC) comprises humic substances, mainly humic acids (Artiola-Fortuny and Fuller, 1982). A further proportion is made up of synthetic compounds: aliphatic, aromatic, phenolic and alicyclic compounds (acids, alkyls, with the substitution of nitrogen and halogen), and phosphate ester are among the organic pollutants frequently detected (Öman and Hynning, 1993). Humic substances are natural organic matter made up of complex structures of polymerized organic acids, carboxylic acids, and carbohydrates (Langlais *et al.*, 1991). They do not represent a toxicological hazard to living beings, and can be removed by coagulation (O'Melia *et al.*, 1999). All other synthetic compounds, which are generally of lower molecular weight, are toxic and require complex treatment, such as chemical oxidation.

Coagulation and chemical oxidation are recommended among other methods (such as chemical precipitation, activated carbon absorption, and membrane processes), for treating stabilized leachates (Qasim and Chiang, 1994; Amokrane *et al.*, 1997). Chemical oxidation with ozone makes possible the transformation of recalcitrant material into biodegradable forms or CO₂. In sanitary landfill leachates, oxidation with ozone has been studied under different schemes (Table 1). As a single process, oxidation with ozone is not very effective. Due to the complexity of the leachates, high ozone doses are required and the reaction takes a long time. In combination with other methods (biological, coagulation, PAC and CFMF), ozone enhances the overall efficiency of treatment removing COD, from 54% to 94% as shown in Table 1. In countries such as France and Germany, ozone has been applied in advanced oxidation processes (AOPs) in order to

reduce organic compound concentration, and the leachate thus treated is acceptable for direct discharge into surface water bodies (20 to 40 mg/L as BOD₅, 150 to 200 mg/L as COD, 0.5 mg/L as AOX). However, AOPs are affected by some chemical parameters, such as carbonates/hydrocarbonates, phosphate and chloride ions, or aliphatic alkyl compounds, because these parameters can interrupt the chain reaction of the generation of hydroxyl radicals (Staehelin and Hoingné, 1985; Seiss *et al.*, 2001). The direct reaction of ozone is not affected by water salinity (Dore, 1989).

The main objective of this study was to evaluate coagulation-ozonation coupling processes as a treatment system for saline sanitary landfill leachates, in order to remove and transform recalcitrant organic matter.

2. Materials and Methods

2.1 Stabilized saline landfill leachates

Leachates employed in this study were obtained in May 1999 (lot 1) and November 1999 (lot 2), from the Bordo Poniente sanitary landfill. These leachates are well-stabilized (BOD₅/COD <0.01); on average, they have a COD of 5,000 mg/L, and a BOD₅ of 20 mg/L. The salinity content of the leachates (30‰) is very close to that of seawater (35‰), due to the incorporation of freatic saline water into the sanitary landfill. These leachates have higher levels of chloride ions (7,000 mg/L), alkalinity (12,000 mg L as CaCO₃) and color (8,300 U Pt-Co).

2.2 Saline-stabilized leachate coagulation

Previous studies on leachate from this landfill, showed that when alkalinity in the leachates is reduced, the coagulation process is thereby enhanced (Monje *et al.*, 1999). In this study, the leachates were pH conditioned before the coagulation step, in order to reduce their high alkalinity levels. Concentrated H₂SO₄ (98%) was first added with slow agitation, until a pH value of between 3.5 and 4 was obtained. The mixture was then left to rest for 2 hours. After that, a 32% sodium hydroxide solution was added, to achieve an initial leachate pH value of 8-8.5, and then the leachate was left in contact with the solution for one hour.

Coagulation experiments were performed with jar test equipment (Phipps & Bird Stirrer, Mod-7790-400). According to the jar procedure, aluminum polychloride (276g Al₂O₃/L, Pax-16 Kemwater) or ferric sulfate (423g Fe₂SO₄/L, Ferrix-3, Kemwater) was added to 1-L of conditioned leachate (lot 1) and mixed for 30 seconds at 100 rpm. The dose of coagulant, the pH and the time of gentle agitation were evaluated as independent variables applying a factorial

design of $N=2^3$ (Box *et al.*, 1978). COD and color were measured as response parameters. The maximum and minimum levels of the aluminum polychloride dose were 2.0 and 1.0 g/L respectively. In the case of ferric sulfate, the maximum and minimum dose levels were 3.0 and 1.8 g/L respectively. The pH interval (which was from 4 to 7), and the time for gentle agitation (which varied from 10 to 30min.), were also evaluated. After a sedimentation time of 30min., the supernatant was separated off for the relevant analysis.

2.3 Landfill leachate ozonation

Oxidation assessments were carried out in a 1L semi-continuous stirred glass reactor. Ozone was produced using an Emery Trailigaz Labo 76 generator, with oxygen-enriched air as the feeding gas ($90\% \pm 5\%$ purity) supplied by an Airsep separator. The ozonated air stream was introduced into the reactor through a glass diffuser (10-15 μm pore-size) at the bottom of the reactor. For the oxidation tests, an ozonated air stream of 49 mg O_3/L was fed into the semi-continuous glass reactor at a flow rate of 1L/min. Raw and coagulated leachates (lot 2) were put in contact with maximum ozone doses of 1.7 mg O_3/mg COD for a 120min. time period, with an average ozone transfer rate of 17.5 mg $\text{O}_3/\text{min.}$ per volume reactor unit. Samples were taken for analysis through a glass tap at the top of the reactor. The ozone concentration in the outlet gaseous stream was evaluated by the iodometric method (Bader *et al.*, 1981), and the aqueous phase ozone was evaluated using the indigo method (Birdsall *et al.*, 1952). These assessments were carried out at an average temperature of $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

2.4 Analytical methods

The removal and transformation of recalcitrant organic matter, by coagulation-ozonation processes, were evaluated by measuring color, COD and BOD_5 changes. The manual *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 1995) was used to determine the COD, BOD_5 , salinity and alkalinity. Color was determined at 455 nm using a DR/2000 Spectrophotometer, using the Platinum-Cobalt standard method 8025 (Hach Company Procedure), adapted from *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 1995). Recalcitrant organic compounds and ozonation byproducts were isolated from the treated leachates by solid-phase extraction (SPE), using C18-octadecyl high capacity Extract-Clean Columns, *Alltech*. Samples of 8mL of coagulation and ozonation effluents were passed through a C18 column. The organic compounds absorbed were eluted with dichloromethane, and analyzed using infrared spectroscopy in an Impact 410 Spectrophotometer (Nicolet).

3. Results

3.1 Removal of recalcitrant organic matter by coagulation

The results of COD and color removal, as obtained by coagulation with aluminum polychloride and ferric sulfate, are given in Table 2, for the maximum and minimum levels of the independent variables evaluated. The factorial design response of these experimental results indicates that the pH and the coagulant dose were the main variables affecting COD and color removal. The effect of each variable and its interrelationship with the other variables, can be seen in Equations (1) and (2), which represent COD removal with aluminum polychloride and ferric sulfate respectively, according to a first order polynomial model. In these equations, x_1 , x_2 and x_3 represent the coagulant dose, pH and the gentle agitation time respectively, in coded units.

Equation (1)

$$\text{COD}_{\text{removal}} (\%) = 44.8 - 0.12x_1 - 8.2x_2 - 0.64x_3 + 2.5 x_1x_2 - 1.6 x_1x_3 - 0.43x_2x_3 - 0.38 x_1x_2x_3$$

Equation (2)

$$\text{COD}_{\text{removal}} (\%) = 58.3 + 5.5 x_1 - 5.0x_2 + 2.1x_3 + 3.0 x_1x_2 - 0.24x_1x_3 + 2.0x_2x_3 - 0.31 x_1x_2x_3$$

The coefficients of the independent variables also show an important interrelationship between the dose of the coagulant and the pH, for both coagulants. This dependency for ferric sulfate can be seen in Fig.1. With an increase of pH values (from 4 to 6), the percentage of COD removal gradually decreased. Higher doses of coagulant are required for pH values near 6 units. In the case of aluminum polychloride, the pH is the more important variable. Additional tests were carried out under optimum coagulation conditions, and these confirmed that removal of recalcitrant organic matter is more effective with ferric sulfate than with aluminum polychloride as the coagulant (data not shown). The best results obtained in this project for COD and color removal by coagulation, are given in Table 3.

3.2 Transformation and removal of recalcitrant organic matter using ozone

3.2.1 Removal of color

Recalcitrant matter transformation was first determined by analyzing color changes in the leachate occurring during treatment. Fig.2 shows the color removal profiles for raw and coagulation-treated saline leachate. In addition, Fig.2 also includes a comparison between raw leachates taken from two other sanitary landfills. The discoloration produced by ozone in different types of leachate is very similar; indeed the leachate color can be practically eliminated altogether. It will be noticed that a relatively low dose of ozone (0.3 mg O₃/mg COD) is required for the elimination of leachate color.

3.2.2 Removal of recalcitrant organic matter

Removal of recalcitrant organic matter by ozonation is a slower process that demands higher ozone concentrations. The COD removal from coagulated leachate was about 33% after 120min. ozonation, applying 1.7 mg O₃/mg COD. The removal of COD by ozone can be represented as a pseudo-first order kinetic in assessed oxidation times, according to the expression below:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt$$

where C represents COD (mg/L) and k represents the decay rate constant. The decay curve for COD is shown in Fig.3, and this curve is compared to the decay curve for the removal of color. The values of decay rate constants determined graphically were k_1 0.0034min⁻¹ and k_2 0.32min⁻¹ respectively. The color removal rate (k_2) was found to be two orders of magnitude faster than the COD removal rate (k_1).

3.2.3 The effect of ozone on the biodegradability of recalcitrant organic matter

In order to determine the effect of ozone on biodegradability, several tests on the BOD₅ of the oxidation effluent were carried out. An improvement in the characteristics of biodegradability of the coagulation-treated saline leachate was observed after ozonation. Indicators of biodegradability were found to increase significantly as a result of ozonation: with BOD₅ rising to 265%, and BOD₅/COD rising from 0.003 to 0.015.

3.3 Infrared analysis of recalcitrant organic matter and the by-products of ozonation

The results of infrared analysis of the treated leachates from saline landfills, are given in Fig.4. The spectra show multiple bands between 4000 cm⁻¹ and 2100 cm⁻¹. The band regions observed were 3500-3100 cm⁻¹ (N-H stretch), 3500-3200 cm⁻¹ (H-bonded OH), 2900-2800 cm⁻¹ (aliphatic C-H stretch), and 3400-2400 cm⁻¹ (carboxylic acid O-H strongly H-bonded). The spectrum of the organic fractions, obtained from saline landfill leachates treated with ozone, show significant differences. Substantial changes are found in three regions: 3600-3200 cm⁻¹, 2800-2100 cm⁻¹ and 2755 cm⁻¹ (C-H stretch), with a new peak appearing in the last mentioned.

4. Discussion

As a first stage of treatment, coagulation allows the elimination of up to 67% of recalcitrant organic matter measured as COD (Table 3). A high percentage (96%) of color is also removed through coagulation, and this indicates that color in stabilized landfill leachates is closely related to recalcitrant organic matter (humic substances), as has already been reported (Artiola-Fortuny

and Fuller, 1982). The percentage of COD removal is in the same order of magnitude as those published by other authors (Table 4). However, the conditioned leachate was found to consume a 50% smaller dose of coagulant than the non-conditioned leachate. It should be noted that in the case of the other studies mentioned in Table 4, the leachate was not conditioned. The results from this study are closely related to the concentration of coagulant necessary for the destabilization of the concentration of high colloid in highly alkaline wastewater (Weber, 1972). Under these circumstances, the question is how to reduce the level of alkalinity, whether by using a high dose of coagulant (more expensive) or by acidification (cheaper). In the case of acidification, there will be destabilization of colloids at lower pH values.

Although its optimal dose is greater, ferric sulfate as the coagulant produced better results than aluminum polychloride in the removal of recalcitrant organic matter. Furthermore, ferric sulfate generates three times less sludge (1.5% v/v), and it is also cheaper, as compared to aluminum polychloride.

Discoloration of landfill leachates is evidence of the transformation of recalcitrant organic matter by ozone. Color decay curves show very similar behavior, independently of the type of leachate involved: whether young, stabilized, or treated saline leachate (Fig.2). This means that ozone oxidizes organic compounds with similar chemical structures, and this gives landfill leachates their characteristic color (reddish brown). The results in this study agree with the marked discoloration of humic substances by ozone as noted in Langlais *et al.* (1991). In the case of coagulated leachates, the remaining color is quickly eliminated using low doses of ozone (Fig.3). Transformation by ozone of recalcitrant organic matter into CO₂, is a process markedly limited by kinetic reaction (Fig.3), due to the weak reactivity of recalcitrant organic compounds. The higher ozone consumption (~1.9 g O₃/L) of coagulated leachate during the ozonation process, can be attributed to the complexity of the landfill leachates.

The removal of color and COD in saline-treated leachate, by using ozone, can be represented as a pseudo-first order kinetic (Fig.3). The same behavior was observed by Huang *et al.* (1993) in typical stabilized landfill leachate, where 0.01 min.⁻¹ and 0.06 min.⁻¹ were the removal rate constants for TOC and color respectively.

The most relevant effect of ozone in saline landfill leachate treatment was the transformation of recalcitrant organic matter into biodegradable intermediate products. In spite of the highly recalcitrant properties of leachates, ozone was found to have the capacity to increase the BOD₅ of leachates up to 265% (Table 5).

High levels of salinity in landfill leachates do not present any obvious obstacle to the effect of ozone in reactions. This was confirmed by the efficiency of COD removal and the increase in BOD₅. The results for typical landfill leachates found during this current study, are not significantly different from those found by other authors, as can be seen in Table 5. With an average dose of 1.4 mg O₃/mg COD, around 37% of the COD is removed, and the BOD₅ increases to 228%. Furthermore, the constant rates k_1 and k_2 (Fig.3) are found to be in the same order of magnitude as those published for TOC and color removal rates.

Table 6 shows the overall results for the removal and transformation of recalcitrant organic matter, by coagulation-ozonation coupling processes.

Research published regarding the chemical composition of recalcitrant organic matter, is limited. Furthermore, the identification of the by-products of ozonation has not been reported before now. In this study, infrared analysis of chemical composition indicates that the recalcitrant organic matter remaining after the coagulation stage, is mainly composed of amines, amides, alcohols, aliphatic compounds, and carboxylic acids (Fig. 4). The changes seen in the spectrum of oxidized organic material suggest the formation of hydroxyl compounds. On the other hand, even though it was not possible to observe the strong absorption bands of the functional group C=O of the carboxylic acids (1780-1710 cm⁻¹ "stretch") and of the aldehydes (1740-1680 cm⁻¹ "stretch") in the spectrum, because of the complexity of the sample itself, the presence of medium absorption bands and their response can be taken as weighty evidence of the formation of carboxylic acids (3500-2700 cm⁻¹) and aldehydes (2900-2700 cm⁻¹). Indeed, carboxylic acids and aldehydes represent the main by-products generated by the ozonation of natural organic matter (humic substances) and of other organic compounds (Langlais *et al.*, 1991).

5. Conclusions

1. As a pre-treatment stage, coagulation is an effective method for removing recalcitrant organic matter (67% as COD), especially organic matter related to color in landfill leachates. The control of leachate alkalinity by pH conditioning, reduces the dose of coagulant required for the coagulation process. In order to achieve the coagulation of landfill leachates, ferric sulfate at acid pH values (4-5), is more effective than aluminum polychloride.
2. Color removal by ozone is a swift process in young, stabilized and treated sanitary landfill leachates. The transformation by ozone of recalcitrant organic matter into CO₂, is limited by reaction kinetic; 33% of the COD from coagulated leachates is removed after 120min. of

ozonation. However, ozone was also found significantly to enhance leachate biodegradability: BOD₅ values rise to 265%, and the BOD₅/COD ratio increases from 0.003 to 0.015.

3. High salinity levels in landfill leachates do not significantly affect ozone reactions. The results of the transformation of recalcitrant organic matter found in stabilized saline leachates, are not significantly different from those found by other authors who have studied typical sanitary landfill leachates.

4. Recalcitrant organic matter from landfill leachates is composed mainly of amines, amides, alcohols and aliphatic compounds, carboxylic acids. An increase in hydroxyl groups was detected in ozonated leachates. Furthermore, the presence of medium absorption bands and their response can be taken as weighty evidence of the formation of carboxylic acids (3500-2700 cm⁻¹) and aldehydes (2900-2700 cm⁻¹).

5. Coagulation-ozonation coupling processes can be considered an excellent alternative for removing and transforming recalcitrant organic matter found in stabilized saline landfill leachates. In this study, the overall results of leachate treatment were 100% removal of leachate color, 78% removal of COD, and an increase in the BOD₅/COD ratio from 0.006 to 0.015.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Government of Mexico City for financial support received in the form of Grant SUC-7-CO3-1-002. The authors would also like to thank Conrado Sarmiento, Dean of the Bordo Poniente Sanitary Landfill, for his wholehearted co-operation on site. Thanks also to Thomas Rine, Director General of Kemwater Mexico, for the coagulants used in the study; and to José Luis Martínez for access to the infrared analysis equipment, and for assistance in carrying out the analysis. Special appreciation goes to Jennifer Terrett for her painstaking editing and language correction.

Bibliography

1. Amokrane A, Comel C, Veron J. (1997) Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Research* **31**(11), 2775-2782.
2. APHA, AWWA, WPCF (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., Washington DC: American Public Health Organization.
3. Artiola FJ, Fuller HW. (1982) Humic substances in landfill leachates: I. humic acid extraction and identification. *J. Environmental Quality* **11**(4), 663–669.
4. Bader H, Hoigné J. (1981) Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research* **15**, 89-112.
5. Baig S, Coulomb I, Courant P, Liechti P. (1999) Treatment of landfill leachates: Lapeyrouse and Satrofd case studies. *Ozone Science & Engineering* **21**(1), 1-22.
6. Baig S, Liechti P. (2001) Ozone treatment for biorefractory COD removal. *Water Science and Technology* **43**(2), 197-204.
7. Bigot V, Luck F, Paillard H, Wagner A. (1994) Landfill leachate treatment: comparison of three oxidation processes using ozone. Proceedings of IOA Regional Conference. Zurich, Switzerland. 31 August – 2 September. p.219-228.
8. Birsall CM, Jenkins AC, Spadinger E. (1952) Iodometric determination of ozone. *Analytical Chemistry* **24**(4), 662-664.
9. Box GEP, Hunter WG, Hunter JS. (1978). Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis, and model building. John Wiley & Sons Inc. New York, USA.
10. Doré M. (1989) Chimie des Oxidants et Traitement des Eaux. Technique et Documentation-Paris France, Lavoisier.
11. Huang S, Diyamandoglu V, Fillos J. (1993) Ozonation of leachates from aged domestic landfills. *Ozone Science & Engineering* **15**(5): 433-444.
12. Imai A, Onuma K, Inamori Y, Sudo R. (1998) Effects of pre-ozonation in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process. *Environmental Technology* **19**: 273-221.
13. Langlais B, Reckhow DA, Brink DR. ed. (1991) Ozone in water treatment: application and engineering. Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc.
14. Monje RI, Orta de Velásquez MT, Gómez CC, Ramírez ZRM. (1999) Improvement of the coagulation-flocculation process in sanitary landfill leachate treatment plants. Abstracts from the 4th Specialized IAWQ Conference on Small Wastewater Treatment Plants. Stratford-upon-Avon, UK. 18-21 April.
15. Öman C, Hynning P. (1993) Identification of organic compounds in municipal landfill leachates. *Environmental Pollution* **80**, 265-271.

16. O'Melia CR, Becker WC, Au KK. (1999) Removal of humic substances by coagulation. *Water Science and Technology* **40**(9), 47-54.
17. Qasim RS, Chiang W. (1994) Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment. Lancaster, Pennsylvania, Technomic Publ.
18. Seiss M, Gahr A, Niessner R. (2001) Improved AOX degradation in UV oxidative wastewater treatment by dialysis with nanofiltration membrane. *Water Research* **35**(13): 3242-3248.
19. Shulte P, Bayer A, Kuhn F, Luy Th, Volkmer M. (1995) H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the oxidation of hazardous wastes. *Ozone Science & Engineering* **17**, 119-134.
20. Staehelin J, Hoigné J. (1985) Decomposition of ozone in water in presence of organic solutes acting as Promoters and inhibitors of radical chain Reactions. *Environmental Science & Technology* **19**(12): 1206 – 1213.
21. Steensen M. (1997) Chemical oxidation for the treatment of leachates – process comparison and results from full-scale plants. *Water Science and Technology* **35**(4), 249-256.
22. Trebouet D, Schlumpf JP, Jaouen P, Quemeneur F. (2001) Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical nanofiltration processes. *Water Research* **35**(12), 2935-2942.
23. Visvanathan C, Muttamara S, Babel S. (1994) Treatment of landfill leachate by crossflow microfiltration and ozonation. *Separation Science and Technology* **29**(3): 315-333.
24. Weber WJ. (1972) Physicochemical processes for water quality control. New York: John Wiley & Sons.
25. Welander U, Henrysson T. (1998) Physical and chemical treatment of a nitrified leachate from a municipal landfill. *Environmental Technology* **19**(6), 591-599.

Table 1. Studies on ozone application in leachate treatment

References	Leachate type and COD (mg/L)	Treatment	Dose (mg O ₃ / mg COD) and ozonation time	Overall results
Huang <i>et al.</i> (1993)	Old leachate (1610)	O ₃	(1.3) 60 min	Removal: COD (44%) color (95%) Increase BOD ₅
Imai <i>et al.</i> (1998)	Old leachate (126)	O ₃	(1.14) 120 min	Removal: COD (33%) Increase BOD ₅
Welander <i>et al.</i> (1998)	Biologically treated (330)	O ₃	(3.5) 30 min	Removal: COD (54%) Increase BOD ₅
Visvanathan <i>et al.</i> (1994)	Old leachate (4704)	PAC + CFMF + O ₃	(1.7) 60 min	Removal: COD (94%) color (99%),
Baig <i>et al.</i> (1999)	Young leachate (1585)	Coagulation + Aerobic treatment + O ₃	(4.4) 30 -120 min	Removal: COD (94%)
Baig and Liechti (2001)	Old leachate (1400)	Biological treatment + Lime precipitation + O ₃	(1.6) (15 min)	Removal: COD (88%)
Bigot <i>et al.</i> (1994)	Biologically treated (1740)	O ₃ H ₂ O ₂	(1.5/0.3)	Removal: COD (93%) Increase BOD ₅
Schulte <i>et al.</i> (1995)	Biologically treated (760)	O ₃ H ₂ O ₂	(1:1)	Removal: COD (97%)
Steensen (1997)	Biologically treated (900 - 1200)	O ₃ + catalyst	(3)	Removal: COD (80%)

Table 2. Results of COD and color removal obtained by aluminum polychloride and ferric sulfate coagulation using a factorial design

Experiment number	Variable levels			Aluminum polychloride		Ferric sulfate	
	Dose (g/L)	pH	Gentle agitation time (min)	COD removal (%)	Color removal (%)	COD removal (%)	Color removal (%)
1	2.0 (3.0)	7.0 (6.0)	30	35.9	91.3	65.3	96.5
2	2.0 (3.0)	7.0 (6.0)	10	42.0	90.3	58.2	97.1
3	2.0 (3.0)	5.0 (4.0)	30	49.0	96.7	65.9	98.0
4	2.0 (3.0)	5.0 (4.0)	10	51.8	96.4	65.5	97.6
5	1.0 (1.8)	7.0 (6.0)	30	35.2	81.8	49.5	88.4
6	1.0 (1.8)	7.0 (6.0)	10	33.4	88.7	40.2	77.9
7	1.0 (1.8)	5.0 (4.0)	30	56.6	94.6	60.9	95.8
8	1.0 (1.8)	5.0 (4.0)	10	54.5	95.2	58.3	96.1

Table 3. Optimal conditions for the coagulation process

Conditions	Removal (%)	
	Color	COD
<i>Ferric sulfate</i>		
- pH: 4 - 5	96	67
- Dose: 2400 mg/L		
- Low speed mixing time: 30min		
<i>Aluminum polychloride</i>		
- pH: 5 - 6	96	58
- Dose: 1250 mg/L		
- Low speed mixing time: 30min		
Raw leachate (lot 1)	8100 U Pt-Co	4580 mg/L

Table 4. Removal of recalcitrant organic matter by coagulation of conditioned and non-conditioned leachate

Coagulant	Coagulant dose (mg/L)	Raw leachate COD (mg/L)	Residual COD (mg/L)	Removal (%)	Reference
FeCl ₃	5677	4100 ^(a)	1845	55	Amokrane <i>et al.</i> 1997
Al ₂ (SO ₄) ₃	5985		2378	42	
FeCl ₃	4357	2150 ^(a)	967	55	Trebouet <i>et al.</i> 2001
Fe ₂ (SO ₄) ₃	2400		1511	67	This study
Aluminum polychloride	1250	4580 ^(b)	1923	58	

^(a) non-conditioned leachate; ^(b) conditioned saline leachate

Table 5. Effects of ozone on recalcitrant organic matter from sanitary landfill leachates

Leachate	Dose mgO ₃ /mgCOD	COD (mg/L)		Removal (%)	BOD ₅ (mg/L)		Increase BOD ₅ (%)	Reference
		Initial	Residual		Initial	Residual		
1) RL	1.34	1610	890	45	97	169	74	Huang <i>et al.</i> 1993
2) RL	1.14	126	85	33	8	30	275	Imai <i>et al.</i> 1998
3) BTL	3.50	330	214	35	< 8*	32*	300	Welander <i>et al.</i> 1998
4) CTL	1.70	1058	705	33	2.9	10.6	265	This study
Average	1.40			37			228	

RL: raw leachate; BTL: biologically treated leachate; CTL: coagulation treated leachate; * BOD₇

Table 6. Removal and transformation results of recalcitrant organic matter by coagulation-ozonation coupling processes

Leachate	Color (U Pt-Co)	Color removal (%)	COD (mg/L)	COD removal (%)	BOD ₅ /COD
Raw leachate (lot 2)	7500	-	3250	-	0.006
^a Coagulation	300	96	1058	67	0.003
^a Coagulation + ^b Ozonation	0	100	705	78	0.015

^a Coagulation with ferric sulfate (2.400 mg/L)

^b Ozonation applying 1.7 mg O₃/mg COD

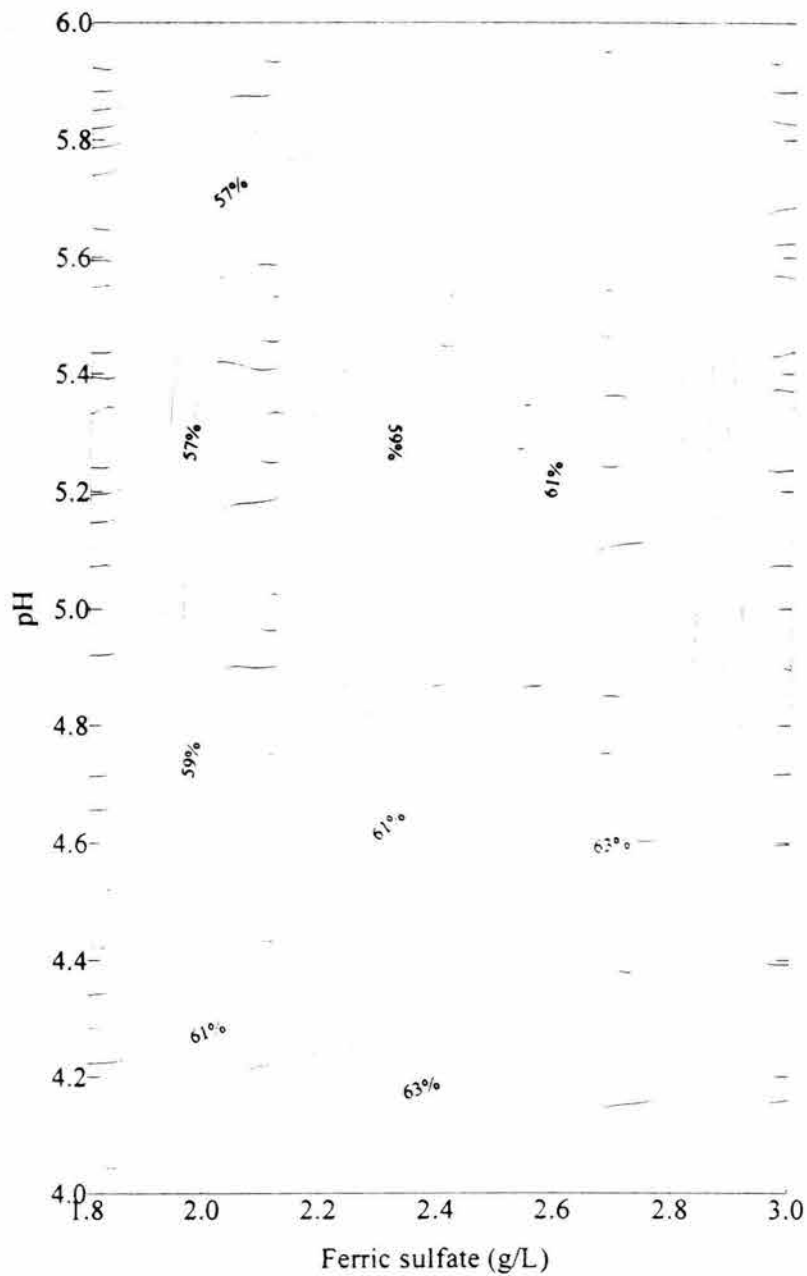


Fig.1. Effect of pH and coagulant dose on COD removal with ferric sulfate.

Gentle agitation time: 30min. at 30 r.p.m.

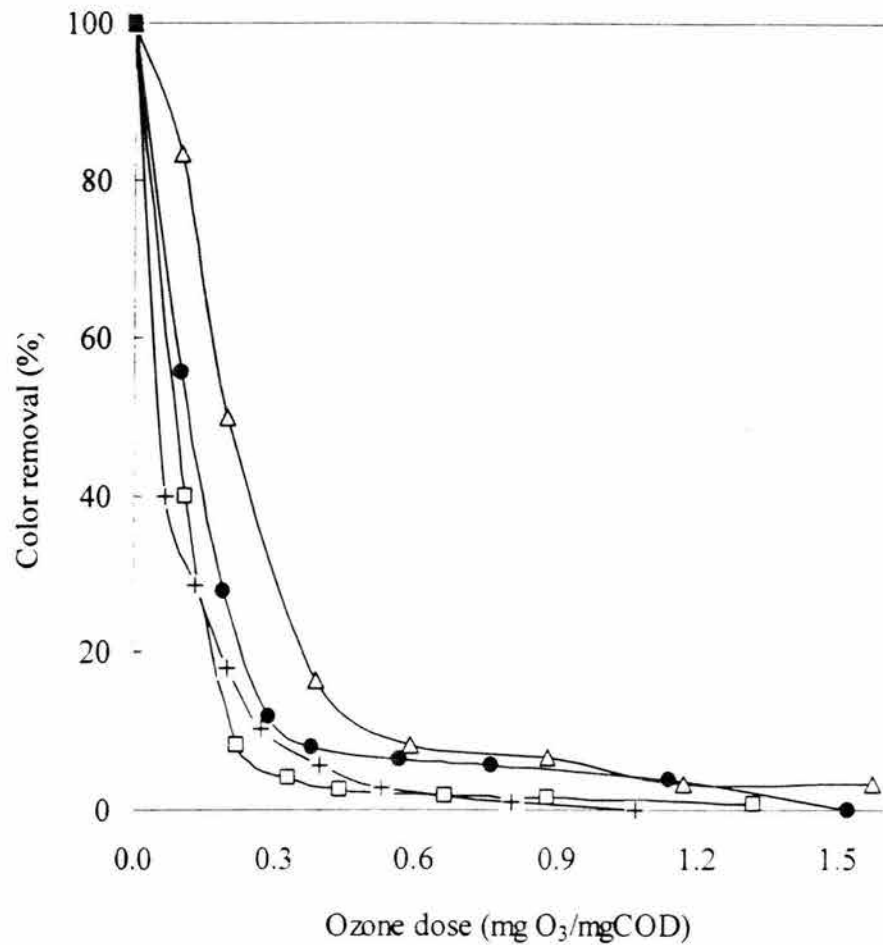


Fig.2. Color removal in different types of landfill leachates by ozonation: (+) young leachate, Santa Fe Sanitary Landfill, Mexico; (□) stabilized saline leachate, Bordo Poniente Sanitary Landfill, Mexico; (●) stabilized saline coagulation treated leachate, Bordo Poniente Sanitary Landfill, Mexico; (Δ) stabilized leachate, Fresh Kills Sanitary Landfill, USA (Huang *et al.*, 1993)

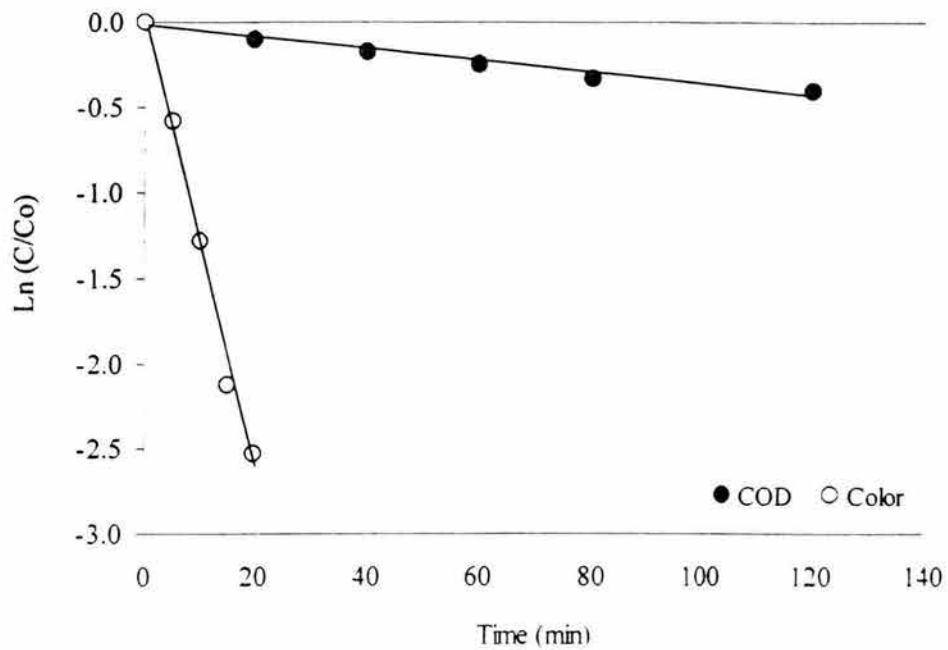


Fig.3. Kinetic curves of COD and color removal during batch ozonation experiments in leachates treated by coagulation. Initial pH reaction 9.0

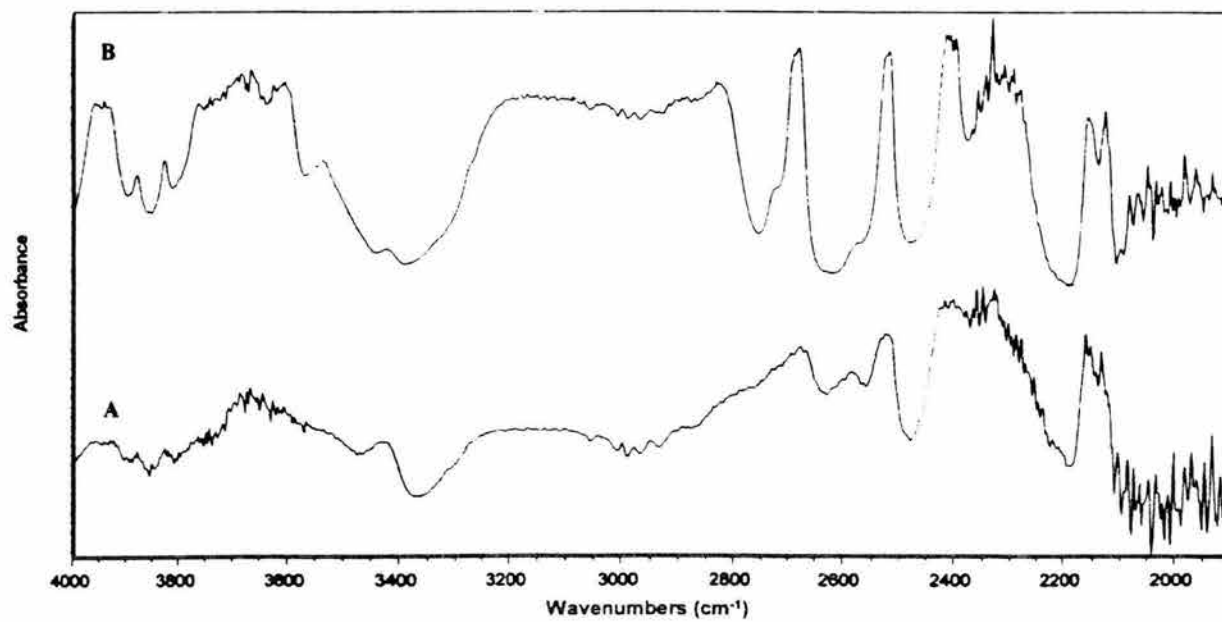


Fig.4. Infrared spectra of organic fractions obtained from leachates treated by solid-phase extraction (SPE) using a C18 column: Leachates treated by coagulation (A) and by ozonation (B)

Stabilized landfill leachates treated by coagulation and ozonation: color removal and ozone mass transfer

M.T. Orta de Velasquez¹ and I. Monje Ramírez

Instituto de Ingeniería, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-472, Coyoacán 04510, D.F México. ¹e-mail: MOrtaL@iingen.unam.mx. Tel. (525) 6223320

Abstract

Coagulation treatment allows the removal of complex organic matter related to color in stabilized landfill leachates. Infrared analysis (IR) of coagulated organic matter suggests that >90% of leachate color is due mainly to the presence of humic acids. These are taken from the colloidal particles (0.35 – 1.0 μm) in landfill leachates and they represent up to 67% of COD.

The volumetric mass transfer coefficient ($k_L a$) was determined experimentally, considering the chemical reaction. The superficial gas velocity (U_{SG}) was identified as the most important operational factor affecting the mass transfer of ozone in coagulated leachate. The $k_L a$ values increased as the U_{SG} increased. Under the best condition of mass transfer, the $k_L a$ value was 4.64 min^{-1} with 89% of ozone mass transfer efficiency. The absorption of ozone can be substantially enhanced by the occurrence of chemical reactions. The enhancement factor (E) was determined to be 2 to 12 dependent principally of the U_{SG} .

Key-words: Coagulation, leachate color, humic acids, ozone mass transfer

Introduction

Stabilized landfill leachates are complex wastewaters with high content of recalcitrant organic matter ($\text{BOD}_5/\text{COD} < 0.1$). A significant proportion of recalcitrant material (>60% of TOC) comprises humic substances (HS), mainly humic acids [1]. HS are natural complex structures of high molecular weight that contain polymerized organic acids, carboxylic acids and carbohydrates [2]. These substances have been related to characteristic reddish brown color of stabilized landfill leachates [1].

Coagulation and ozonation have been studied among other methods such as activated carbon absorption, and membrane processes [3] for treating recalcitrant landfill leachates. A high percentage (up to 96%) of landfill leachates color can be removed through coagulation and the remaining color of coagulated leachate is quickly eliminated by ozonation [4]. Ozonation of landfill leachates is a process that consumes high concentrations of ozone (>1.0 g/L) and the process efficiency depends on the transferred ozone dose. It is known that the ozone mass transfer is affected by the presence of organic-inorganic matter in high concentration, which is particularly important in the case of wastewater [5, 6].

In a first part, this paper presents the physicochemical characteristic of the recalcitrant organic matter related to color of a stabilized landfill leachate and its removal by coagulation. In the second part, results of experimental determination of volumetric mass transfer coefficient are presented in order to identify the more important variables which govern the ozone transfer during the chemical absorption in treated landfill leachates.

Material and methods

- Stabilized leachates used in this study were obtained from the Bordo Poniente sanitary landfill, Mexico City. They were treated by coagulation using aluminum polychloride and ferric sulfate respectively according to the procedure described previously [4]. Table 1 show the

physicochemical characteristics of raw and coagulated leachates. In all cases, the analyses were made according to the *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [7].

Table 1 Physicochemical leachate characteristics.

Leachate	pH	Color (U Pt-Co)	Conductivity ($\mu\text{mhos/cm}$)	Alkalinity CaCO_3 (mg/l)	COD (mg/l)
Raw	8.4	3300	23700	3500	1720
Coagulated leachate					
Aluminum polychloride	7.0	140	35400	700	893
Ferric sulfate	4.5	132	36500	100	566

- The colloidal organic matter removed by coagulation was evaluated through analysis of particle sized distribution (PSD). To determine PSD, a Multisizer Coulter Counter II, equipped with 20 and 100 μm capillary tubes, was used [8]. On the other hand, the coagulated organic matter (sludge) was dried at environmental temperature and at 40 °C during 24 h prior to IR analysis. A dried sample (1 mg) was finely ground and mixed with approximately 100 mg of KBr powder. The mixture was ground and mixed, and then the mixture was pressed in a Mini-Press accessory to obtain a transparent disk. The prepared samples (disk) were analyzed in an Impact 410 Spectrophotometer (Nicolet).

- Experimental determination of the volumetric mass transfer coefficient in coagulated leachate was determined in a continuous absorption process. The flow diagram of the experimental system oxidation is show in Figure 1. The ozonation experiments were carried out in a glass column reactor (height = 110 cm; internal diameter = 5.5 cm) with 1.8 L of work volume. Ozone was produced from a Trailigaz Labo 76 generator, using oxygen-enriched air as feeding gas (90% \pm 5% of purity) supplied by an Airsep separator. The ozonated air (38.7 mg O_3/L) was bubbled into the reactor through a glass diffuser (10-15 μm pore-size) fused to the bottom of the column. A diluted solution (1:100) of coagulated leachate was used and applied at countercurrent at the top of the column as show in Figure 1. Four different gas flow rates (0.2, 0.3, 0.4 and 0.6 L/min) and four different leachate flow rates (0.09, 0.12, 0.18, and 0.36 L/min) were evaluated. The leachate was ozonated for 20 min to 40 min until reach the steady-state condition of absorption process. During the experiment aqueous samples were withdraw periodically to analyze the ozone concentration in gas and liquid phase. The tests were made with initial pH of 7.0 \pm 0.5 and an average temperature of 20 \pm 2 °C. The ozone concentration in the outlet gaseous stream was evaluated by the iodometric method [9] and aqueous phase ozone, with the indigo method [10].

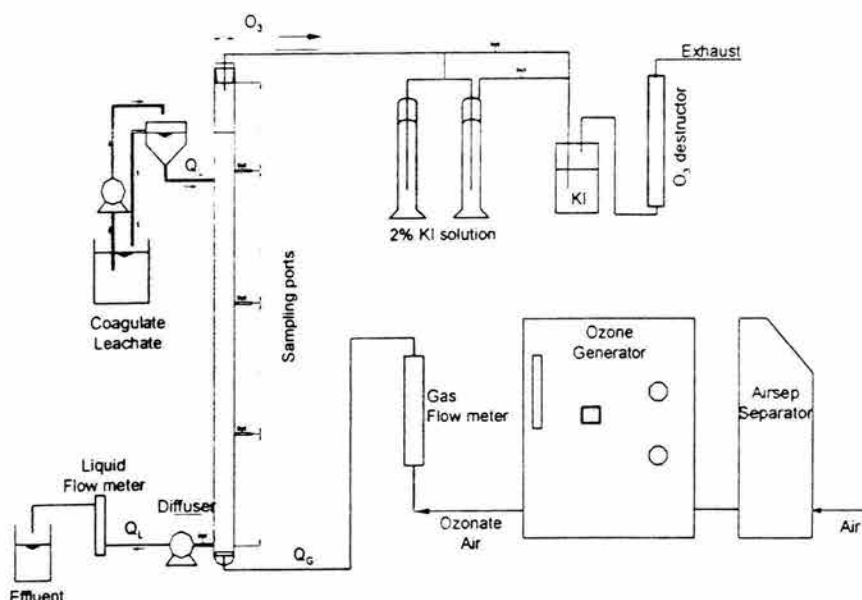


Figure1 Diagram of the experimental ozonation system

Results and discussion

Color and colloidal particles removal by coagulation

Part of stabilized leachate organic matter is formed by colloidal particles of 0.34 to 1.0 μm (Figure 2). Particles with an average size of 0.37 μm are found in a ratio. These results are similar to those reported in the literature for leachates, from 0.001 to 1.2 μm [11]. Coagulation treatment has an important effect on these colloidal particles. As shown in figure 2, aluminum polychloride and ferric sulfate reduces significantly the particle number of a size from 0.34 to 0.6 μm . Removal of this colloidal organic fraction means to eliminate more than 90% of the leachate color and up to 67% of the COD (see Table 1).

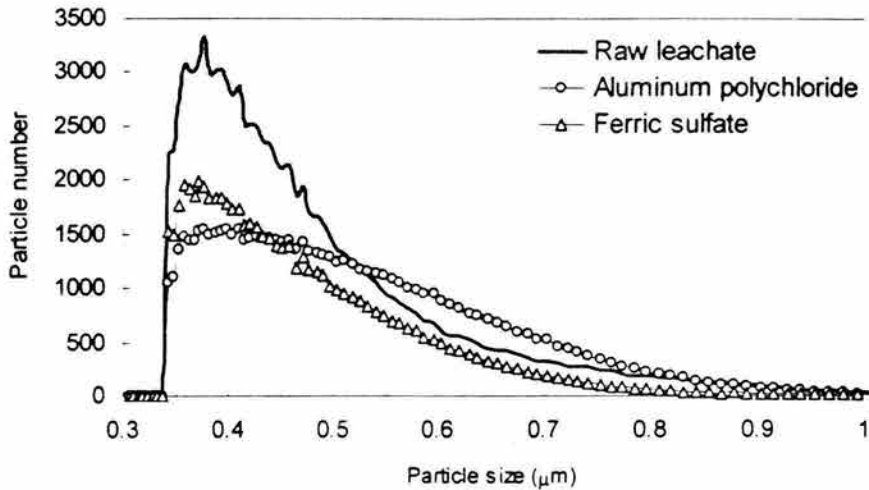


Figure 2 Distribution of colloidal particle size in stabilized leachate and their removal by coagulation.

Infrared analysis of coagulated organic matter

In order to obtain information about its chemical composition, the removed organic fraction by coagulation was analyzed with infrared (IR) spectrophotometry. In figure 3, an infrared spectrum of the removed organic matter by coagulation is shown (A) and it is compared to the spectrum of the standard commercial humic acids (B. Humic acid Fluka Chemika), which was processed with the same analytical procedure.

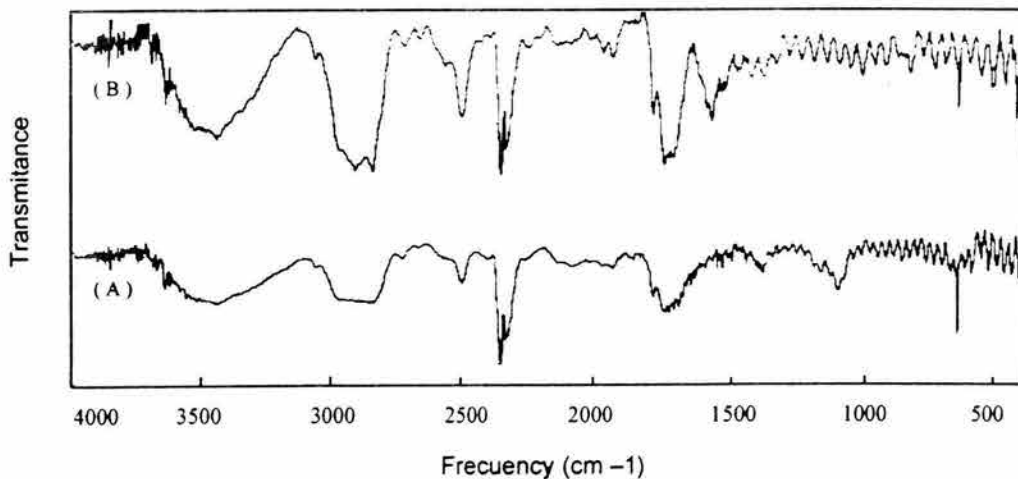


Figure 3 Infrared spectra of coagulated recalcitrant organic matter (A) and a commercial standard of humic acid (B), using KBr pellets methods.

Figure 3 shows that both spectra are significantly similar. This indicates that part of the stabilized leachate organic matter is principally made up by humic acids. These results confirm what was reported by other authors [1] in relation to the chemical composition of the recalcitrant organic matter of stabilized landfill leachates. Additionally, the characteristic color of the stabilized leachate is mainly attributed to those humic substances.

The removal of humic substances by coagulation has been previously reported in the natural waste water treatment [12]. There is no information up to now concerning the sanitary landfill leachates. Therefore, the removal of humic acids by coagulation, from stabilized landfill leachates and their identification, is one of the most important contributions of this paper.

Ozone mass transfer in coagulated leachate

The volumetric mass transfer coefficient ($k_L a$) was determined experimentally considering the chemical reaction as the procedure described in the material and methods section. In order to estimate the $k_L a$, general mass transfer equation (1) from the two film model (Lewis-Whittman) was used. The interface ozone concentration was calculated from the partial ozone pressure equation (2).

$$[O_3]_T = Q_G ([O_3]_{G_i} - [O_3]_{G_o}) = k_L a \cdot \Delta V ([O_3]^* - [O_3]_L) \quad (1)$$

$$pp[O_3] = \frac{[O_3]_G}{[O_3]_G + \frac{1293}{29}} \cdot PT = \frac{He[O_3]^*}{55555} \quad (2)$$

Table 2 shows the $k_L a$ values obtained for the different operation conditions of the column.

Table 2 Experimental values of $k_L a$

U_{SL} (m/min)	0.046	0.061	0.092	0.183	Enhancement factor (E)
U_{SG} (m/min)	$k_L a$ (min ⁻¹)				
0.102	0.75	0.66	0.65	0.58	2
0.153	1.44	1.43	1.32	1.09	4
0.204	2.44	2.41	2.01	1.81	6
0.306	4.58	4.57	4.53	4.64	12

The $k_L a$ value raises significantly with the increase of the superficial gas velocity (U_{SG}) and it only diminishes lightly when the superficial velocity of the liquid (U_{SL}) is increased, principally for U_{SG} values ≤ 0.204 m/min (Table 2 and Figure 4). When a U_{SG} value of 0.306 is used, the value of the $k_L a$ is basically kept constant.

The $k_L a$ values obtained for the different superficial gas and liquid velocity combinations were subject to lineal multiple regression analysis in order to obtain the empirical $k_L a$ equation (3) in function of the gas and liquid superficial velocity.

$$k_L a = 19.5 U_{SG}^{1.8} U_{SL}^{-0.15} \quad (r^2 = 0.99) \quad (3)$$

With this equation the $k_L a$ values can be estimated for different conditions of the operating system of experimental reaction with a level of reliance on the 95%.

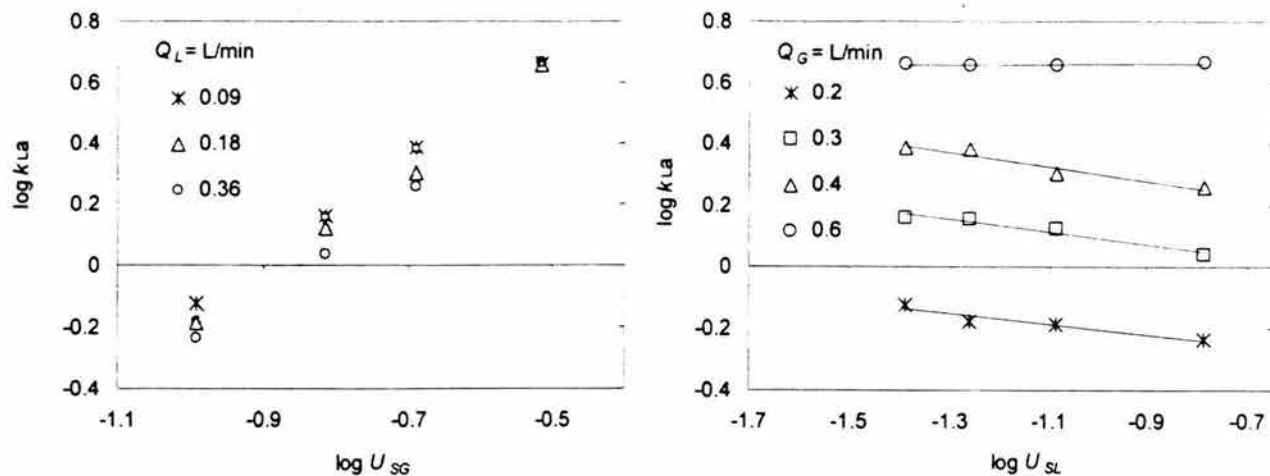


Figure 4 Effect of the U_{SG} and U_{SL} in the ozone mass transfer in coagulated leachate.

The highest $k_L a$ value obtained in the pretreated leachate was of 4.64 min^{-1} (see Table 2) with transference efficiency ozone of 89%. For a column of equal dimensions used in this project and without chemical reaction, the $k_L a$ value was of 0.380 min^{-1} [13]. The difference between these two last values of $k_L a$ is basically attributed to the chemical reactions that occur among the ozone and the constituents of leachate. These reactions enhance the mass transference as it is expressed in the following relations [2]:

$$k_L(R) > k_L \quad (4) \quad \text{and} \quad (k_L(R)/k_L) = E \quad (5)$$

where $k_L(R)$ is the mass transference coefficient with chemical reaction and E , the enhancement factor which could be higher than 1. Thus the ozone mass transference of a treated leachate by coagulation is affected by an enhancement factor (E) of 2 to 12 which mainly depends on the superficial gas velocity (U_{SG}). The results of ozone mass transfer from this study are comparable to those reported in the literature to preozonated pulp mill wastewater and tomato wastewater [5,6]. The reported $k_L a$ values fall within a range of 0.5 to 7.5 min^{-1} and the enhancement factor was determined to be 2 to 8.

Conclusions

Part of stabilized leachate organic matter is formed by colloidal particles of 0.34 to $1.0 \mu\text{m}$. Particles with an average size of $0.37 \mu\text{m}$ are found in a large ratio.

The coagulation reduces significantly the number of colloidal particles of the stabilized leachates. This reduction can be translated as an elimination of more than 90% of the leachate color and 67% of the COD.

Infrared analysis of coagulated organic matter suggests that humic acids are the principal organic structures responsible for the color on the stabilized sanitary landfill leachates and they are efficiently removed by coagulation.

The superficial gas velocity (U_{SG}) was identified as the most important operational factor affecting the mass transfer of ozone in coagulated landfill leachate.

The volumetric mass transfer coefficient ($k_L a$) was determined experimentally, considering the chemical reaction. Under the best condition of mass transfer, the $k_L a$ value was 4.64 min^{-1} with 89% of ozone mass transfer efficiency.

The absorption of ozone can be substantially enhanced by the occurrence of chemical reactions. The enhancement factor (E) was determined to be 2 to 12, dependent principally of the U_{SG} .

Glossary

K_{La}	volumetric mass transfer coefficient (min^{-1})
$[O_3]_T$	ozone mass transferred (mg/min)
$[O_3]_{G,i}$	ozone concentration in gas phase at the column inlet (mg/L)
$[O_3]_{G,o}$	ozone concentration in gas phase at the column outlet (mg/L)
$[O_3]_L$	ozone concentration in liquid bulk phase (mg/L)
$[O_3]^*$	ozone concentration at the gas-liquid interface (mg/L)
ΔV	work volume (L)
$[O_3]_G$	ozone concentration in gas phase (mol/m^3)
$pp[O_3]$	ozone partial pressure (atm)
PT	total pressure (atm)
He	apparent Henry's constant, 5190 atm/ O_3 molar fraction in the liquid [2]
U_{SG}	superficial gas velocity (m/min)
U_{SL}	superficial liquid velocity (m/m)
Q_G	gas flow rate (L/min)
Q_L	liquid flow rate (L/min)

Acknowledgements

The authors are grateful to the Government of Mexico City for financial support received in the form of Grant SUC-7-CO3-1-002. The authors would also like to thank Conrado Sarmiento, Dean of the Bordo Poniente Sanitary Landfill, for his wholehearted co-operation on site. Thanks also to Thomas Rine, Director General of Kemwater Mexico, for the coagulants used in the study; and to José Luis Martínez for access to the infrared analysis equipment, and for assistance in carrying out the analysis. Thanks to Blanca Jimenez for her collaboration in the PSD analysis.

References

1. Artiola FJ, Fuller HW. Humic substances in landfill leachates: I. humic acid extraction and identification. *J. Environmental Quality* 11(4), 663- 669 (1982)
2. Langlais B, Reckhow DA, Brink D.R. *Ozone in water treatment/ application and engineering*. USA: Lewis Publishers (1991).
3. Qasim RS, Chiang W. Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment. Lancaster, Pennsylvania, Technomic Publ (1994).
4. Monje R.I. Ozonation de lixiviados estabilizados de rellenos sanitarios para transformar materia orgánica recalcitrante soluble. Tesis Doctoral en Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM (2004).
5. Beltran F.J, Garcia-Araya J.F, Encinar J.M. Henry and mass transfer coefficients in the ozonation of wastewaters. *Ozone Science & Engineering*, 19, 281-296 (1997).
6. Zhou H and Smith W.D. Ozone mass transfer in water and wastewater treatment: experimental observations using a 2D laser particle dynamics analyzer. *Water Research*. 34(3): 909-921(2000).
7. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., Washington DC: American Public Health Organization (1995).
8. Chavez A, Jiménez B, Gilberg L. Chemical water and wastewater treatment VII. *Proceedings of the 10th Gothenburg Symposium 2002*. June 17-19. Gothenburg, Sweden. IAWQ. 213-221 (2002).
9. Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research* 15, 89-112 (1981).
10. Birsall CM, Jenkins AC, Spadinger E. Iodometric determination of ozone. *Analytical Chemistry* 24(4), 662-664 (1952).
11. Jensen DL, Christensen T.H. Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. *Water Research*. 33(9), 2139-2147 (1999).
12. O'Melia CR, Becker WC, Au K.K. Removal of humic substances by coagulation. *Water Science and Technology* 40(9), 47-54 (1999).
13. Ramirez ZRM. Contribution a l'étude de l'oxydation et de L'absorption sur charbon actif de quelques phenylurees et de leurs metabolites. Thés de Doctor de L'universite De Rennes 1: Sciences Chimiques (1996).

RESUMENES DE PRESENTACIONES
ABSTRACTS OF PRESENTATIONS



MÉXICO

INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION

CONFERENCIA REGIONAL - REGIONAL CONFERENCE

Application of ozone in the transformation of Recalcitrant Organic Matter from Saline Landfill Leachates

I. Monje Ramírez, M.T Orta de Velásquez

Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-472, Coyoacán 04510, D.F México.

e-mail: imr@pumas.iingen.unam.mx. Tel. (525) 6223320

Introduction

The Bordo Poniente landfill in Mexico City, in operation since 1985, is located in the federal zone of the former Texcoco lake. It is the largest (1999 ha) in the country, and currently receives 11,500 ton/day of solid wastes. Leachates formed during the first construction stages of the landfill have reached their maximum stabilization level. In average, leachates have a COD of 5000 mg/L, and a BOD₅/COD ratio < 0.1. A unique leachate characteristic is its high salinity degree (30‰), very close to that of seawater (35‰), due to the incorporation of freatic saline water from the zone where the landfill is situated, that make their treatment difficult.

Chemical oxidation with ozone is one of the most effective methods of treating recalcitrant organic matter. Contrary to other methods, it makes possible to transform recalcitrant material to CO₂ or biodegradable forms. Ozonation as a single process is not very effective, it requires of high doses and long reaction times due to the leachates complexity. In combination with other methods, ozonation substantially enhances the treatment efficiency. In countries as France and Germany, the ozone advanced oxidation process (AOPs) has been studied, focused in the organic compounds concentration reduction up to levels allowed for the direct leachates discharge to surface bodies (Bigot *et al.* 1994; Steensen, 1997). However, in all AOPs, the generation of hydroxyl radicals are determinant, but some chemical parameters such as carbonates/hydrocarbonates (CO₃/HCO₃) or chloride ions, slow down the reaction rate because they can interrupt the chain reaction (Stahelin and Hoingné, 1985; Seiss *et al.* 2001).

In this study, the results of the removal and transformation of recalcitrant organic matter from saline landfill leachate by ozone are presented.

Materials and Methods

Leachates ozonation. Leachate were treated by coagulation with ferric sulfate before the ozonation, in order to reduce its high alkalinity and COD levels (Monje, 2002). Oxidation assessments were carried out in a 1-L perfectly mixed batch reactor applying ozone by means of a 10 – 15 µm pore-size diffuser placed in the reactor bottom, and mixing with a magnetic stirring bar. Ozone was produced in an EMERY TRAILIGAZ LABO 76 generator with a 19 g O₃/h production capacity from O₂ enriched air (90% ± 5% of purity) supplied by means a AIRSEP separator. For the oxidation tests, ozone was applied in a continuous way with an average concentration of 37 mg O₃/L in the gas phase and a flow velocity of 1 L/min. Leachate was put in contact with maximum ozone doses of 1.7 mg/mg COD for a 120 min period. Assessments were carried out at an average temperature of 20°C ± 2°C. The ozone effect over recalcitrant organic matter removal and transformation was monitored during the process,

measuring color and COD changes. Bio-degradation enhancement was evaluated by means of a BOD₅ analysis at the end of the oxidation process.

Analytic methods. Color, COD and BOD₅ parameters were analyzed according to the APHA-AWWA-WEF Manual *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Gas phase ozone was analyzed by means of an iodometric method (Bader *et al.*, 1981) and aqueous phase ozone, with the indigo method (Birdsall *et al.*, 1952).

Results

In general terms, by combining the coagulation and ozonation processes, a 100% removal of the leachate color, and a 78% removal of recalcitrant matter measured as COD are obtained, as well as a 150% increase in the BOD₅/COD ratio (Table 1).

Table I. Removal and transformation of recalcitrant organic matter with ozone

Leachate	Color (U Pt-Co)	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	BOD ₅ /COD
Raw leachate	7500	3250	20	0.006
⁺ Coagulation effluent	300	1,058	2.9	0.002
⁺⁺ Chemical oxidation effluent	0	705	10.6	0.015

+Leachate treated with ferric sulfate, ++ Effluent obtained by applying 1.7 mg O₃/mg COD.

Color and COD removal by ozone can be represented as a pseudo-first order kinetics. Elimination rates global constants for both parameters, calculated from the curves slopes were 0.132 min⁻¹, and 0.0034 min⁻¹, respectively. Ozone is able to easily eliminate the color remnant from the coagulation stages in short periods of time (15 to 20 min) with doses of 0.3 mg O₃/mg COD. The transformation of recalcitrant matter down to CO₂ by ozone is a process strongly limited by reaction kinetics, due mainly to slow reactivity of ozone with the organic compounds present in the leachates. In recently studies, alcohols, aliphatic compounds and carboxylic acids, have detected by our work group. Applying doses of 1.7 mg O₃/mg COD through a 120 min period of time, only 33% of the remnant COD from the coagulation stage is removed.

The high sanity levels didn't present an important effect in the ozone reaction. This could be corroborated based on the efficiency and removal speed results. The results of removal organic mater from typical leachates are not different from those found by other authors. This indicates that the ozone is not very effective for removing recalcitrant matter from sanitary landfills' stabilized leachates, even though it is combined with other treatment methods.

On the contrary, the most relevant effect of ozone is the transformation of recalcitrant organic matter into more biodegradable intermediate products (carboxylic acids and aldehydes). The results of this study indicate that, in spite of their highly recalcitrant properties, ozone has the capacity of increasing biodegradability of leachates up to 265% of its initial value. The capacity of ozone to increase the biodegradability of recalcitrant compounds can be noticed here. It can therefore be concluded that the ozonation as a treatment method should be oriented mainly to increase the bio-degradability of the recalcitrant matter.

References

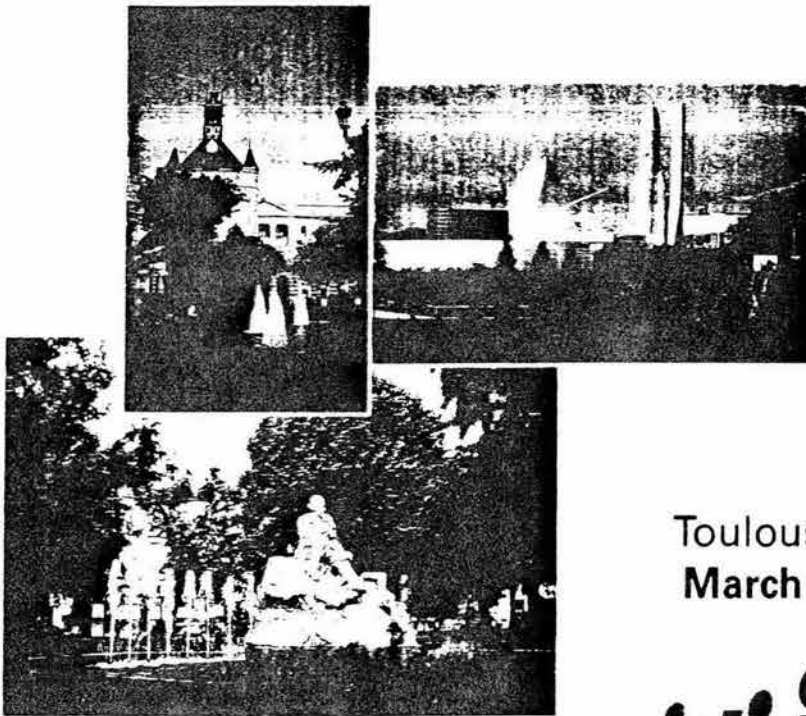
1. Amokrane, A., Comel, C and Veron, J (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Research* 31 (11), 2775-2782.
2. Bader, H and Hoigne, J (1981). Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research* 15, 89-112.
3. Bigot, V., Luck, F., Pailard, H and Wagner, A (1994). Landfill leachate treatment: comparison of three oxidation processes using ozone. Proceedings of IOA Regional Conference Zurich, 219-228.
4. Birsall, C.M, Jenkins, A.C and Spandinger, E (1952). Iodometric determination of ozone. *Analytical Chemistry* 24(4), 662-664.
5. Fetting, J., Stapel, H., Steinert, C and Geiger, M. Treatment of landfill leachate by preozonation and adsorption in activate carbon columns. *Wat. Sci.Tech.* 34(9): 33-40 (1996).
6. Monje, R., M.T. Orta Ledesma. (2002). Ozonación de lixiviados de rellenos sanitario para transformar materia orgánica recalcitrante. Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México.
7. Seiss, A., Gahr, A., Niessner (2001). Improved AOX degradation in UV oxidative wastewater treatment by dialysis with nanofiltration membrane. *Water Research* 35(13): 3242-3248.
8. Staehelin, J and Hoigné, J (1985). Decomposition of ozone in water in presence of organic solutes acting as Promoters and inhibitors of redical chaing Reactions. *Environmental Science & Technology* 19(12): 1206 – 1213.



IOA European – African – Asian – Australasian Group

*International Specialised Symposium
IOA 2000*

***“ Fundamental and Engineering Concepts
for Ozone Reactor Design ”***



Toulouse, France
March 1-3, 2000



PROCEEDINGS

OZONE SYSTEM DESIGN PROPOSAL FOR COLOR REMOVAL IN SANITARY LANDFILL LEACHATES

I. Monje Ramírez*, M.T Orta de Velásquez**, A. Laplanche***, R. Gutiérrez Castro

*Instituto de Ingeniería, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-472, Coyoacán 04510, D.F México D.F. México. *Email: imr@pumas.iingen.unam.mx. **IMP. Gerencia de Ciencias del Ambiente, Eje Central L. Cárdenas No. 152 CP 07730, México D.F. ***Laboratoire de Chimie des Nuisances et Génie de l'environnement de l' Ecole Nationale Supérieure de Chimie Université de Rennes, Rennes 35000 France.

Introduction

Leachates derived from sanitary landfills are liquid complex currents with high organic matter content, metals, alkalinity, dissolved solids and color (up to 7000 Pt-Co units). Most of the color (more than 40%) is mainly produced by high molecular weight compounds (> 30,000 D), and the rest is due to molecular weight > 500 D solutes (Huang et al., 1993; Park et al., 1999). Metallic ions are some of the other color responsible elements, basically iron. The coagulation – flocculation leachate treatment reduces the color units up to 90% (Monje et al., 1999). Nevertheless, the remaining color units are still considerably high (300 – 400 Pt-Co units)

The main objective in this study is to propose a design for an oxidation system applying ozone to achieve the color removal in leachate produced and treated at the sanitary landfill “Bordo Poniente” in Mexico City. The leachate treatment plant is formed by two identical systems with a total capacity of 1.5 L/s each one. Each of these modules is integrated by a combination of the following physical – chemical methods: acidification, neutralization, coagulation, flocculation, chemical oxidation, second stage neutralization and filtration.

The mentioned design is based on the color elimination kinetics, the global mass transfer coefficient ($K_L a$), the U_{SG} and the enhancement factor E.

Methods and Materials

- The leachates used in this study were obtained from the sanitary landfill “Bordo Poniente” in Mexico City. Previous to the oxidation studies, they were treated by coagulation – flocculation methods using aluminum polychloride, in accordance to the established conditions by Monje et al., 1999. Table 1 shows the physical – chemical characteristics before and after the mentioned treatment. In all cases, the analyses were made in accordance to the methods reported in the “Standard Methods” (APHA, 1992).

- The experiments to determine the reaction conditions, pH, ozone dose, and contact time were developed in a 1L volume perfectly mixed batch reactor. The color elimination constant rate and the mass transfer coefficient ($K_L a$) were determined by semi – continuous and continuous tests applying a 110 cm long bubble glass column with a 5.5 cm inner diameter and a 10 – 15 μ m diffuser. These tests were made with a work volume of 1.8 L, an initial pH between 6.5 – 7 and an average 20°C temperature.

- The Ozone is obtained from a generator Emergy Trailigaz model LABO 76 which has a 19 g O₃/h production capacity. Feed gas is Oxygen enriched air. The ozone concentration used at tests was 38.7 mg O₃/L and a flow rate between to 0.2 L/min – 1 L / min. The leachates were treated in time periods between 5 to 40 min, samples were taken at different time intervals. Dissolved ozone concentration in the leachate were determined by indigo method (Bader et al.1981). Ozone gas phase were determined by iodometric method (Birdsall, et al.1952).

Table 1. Physical – chemical leachate characteristics.

Leachate	pH	Color (U Pt-Co)	Conductivity (μ mhos/cm)	Alkalinity CaCO ₃ (mg/l)	COD (mg/l)	TOC (mg/l)
Raw	8.37	3300	23700	3500	1720	ND
Effluent *	6.5 – 7.0	329	35400	700	893	322

*Leachate treated by coagulation – flocculation with aluminum - polychloride ; ND: not determined

Results

Color elimination

Different experiments were developed to determine the ozone doses, pH and contact time required to eliminate color in leachate is achieved. The results indicated that applying a 1.17 mgO₃/Color unit dose a 90 – 95% initial color removal is achieved in a reaction time of 16 min. Regarding the oxidation pH, the color elimination presented the same behavior at 5 – 8 pH units. The color elimination constant rate was determined in the bubble glass column operated in a semi – continuous way and it follows a pseudo first order reaction kinetics.

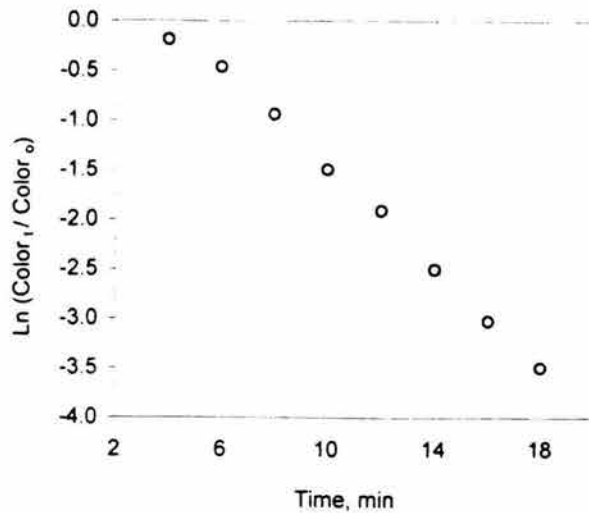


Figure 1. Color elimination kinetics during oxidation with ozone in a semi-continuous process. Ozone applied in gas phase: 38.7 mg/L; initial pH: 6.5; temperature 20 °C.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt$$

Where:

C = color (Pt- Co units)

k = color elimination constant rate (min⁻¹)

C = C₀ when t = 0.

Figure 1 shows the mentioned behavior, where the color elimination constant rate = 0.245 min⁻¹.

Mass transfer coefficient determination

The mass transfer coefficient K_La was determined considering the adsorption in presence of a chemical reaction. A diluted treated by coagulation leachate solution was used (1:100). In the K_La determination, the superficial gas velocity (U_{SG}), and the superficial liquid velocity (U_{SL}) were considered as variables in a counter – current system keeping the ozone concentration constant (38.7 mg /L). Four different gas flow rates were applied (0.2, 0.3, 0.4 and 0.6 L/min) and four different leachate flow rates (0.09, 0.12, 0.18, and 0.36 L/min). Tests were developed at 20 °C. Figure 2 describes the experimental oxidation diagram.

The K_La was calculated from the general mass transfer equation:

$$[O_3]_T = Q_G([O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}) = K_L a \cdot \Delta V ([O_3]^* - [O_3]_L)$$

[O₃]_T = ozone transfer mass (mg/min)

[O₃]_{G,e} = inlet gas phase ozone concentration (mg/L)

[O₃]_{G,s} = outlet gas phase ozone concentration (mg/L)

[O₃]_L = liquid phase ozone concentration (mg/L)

[O₃]^{*} = gas – liquid interphase ozone concentration (mg/L)

Q_G = ozone flow rate (L/min)

ΔV = work volume (L)

The inter phase ozone concentration was calculated applying the partial ozone pressure equation:

$$pp[O_3] = \frac{[O_3]_G}{[O_3]_G + \frac{1293}{29}} \cdot PT = \frac{He[O_3]^*}{5555}$$

Where,

$pp[O_3]$ = ozone partial pressure (atm.)
 $[O_3]_G$ = ozone in gas phase concentration (mg/L)
 PT = total pressure (atm.)
 He = Henry's constant (100 000 atm. m³/mol)*
 (Langlais,1992*)

The results derived from the experimental data indicate that the U_{SG} is the most influential factor in the ozone mass transfer in the leachate (fig. 4). With regard to the variation of K_{La} with the superficial gas velocity, it is rather area which increases and not K_{La} . The K_{La} value obtained in this study considering the chemical reaction is equal to 0.899 min^{-1} . For the same column and considering the adsorption without chemical reaction the $K_{La} = 0.38 \text{ min}^{-1}$ (Ramírez, 1996). The results obtained for each gas and liquid superficial velocity combination were submitted to a multiple variable statistic analysis to obtain the system K_{La} equation.

$$K_{La} = 1.507 U_{SG}^{0.46}$$

The K_{La} values obtained in this study were the expected ones because the mass transfer coefficient is affected by the chemical reaction and thus (Langlais, 1991):

$$K_L(R) > K_L \text{ and } (K_L(R)/K_L) = E$$

Where $K_L(R)$ is the transfer coefficient considering the chemical reaction present and E is the enhancement factor which is >1 . In our study $E=2.4$ it is an average value and also chance along the column according to the reduction in the chemical compounds, which react very quickly.

Leachate treatment gas bubble column dimensioning

In accordance to the available area in the leachate treatment plant (Sanitary landfill "Bordo Poniente"), the gas bubble column is the most recommendable option as treatment system. A flow rate = 1.5 L/s of leachate to be treated was considered for the column dimensioning, to eliminate a 95% color (313 Pt-Co units) in a contact time equal to 16 min. Considering the obtained ozone mass transfer values, it was decided to keep a U_{SG}/U_{SL} ratio equal to 1.67, which is applicable for the scaling (figure 4), applying the following equations.

By definition we know that:

$$U_{SG} = \frac{Q_G}{A} \quad \text{and} \quad U_{SL} = \frac{Q_L}{A}$$

The area is a common element in both equations, combining the mentioned equations we obtain:



Figure 2. Experimental oxidation diagram

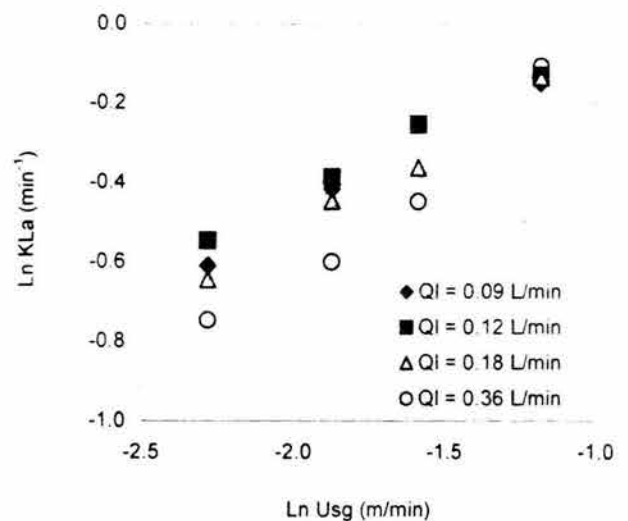


Figure 3. Superficial gas velocity effect in the ozone mass transfer to the leachate in presence of chemical reaction.

$$\frac{Q_G}{U_{SG}} = \frac{Q_L}{U_{SL}}$$

Reordering terms:

$$Q_G = \left(\frac{U_{SG}}{U_{SL}} \right) Q_L$$

If the U_{SG}/U_{SL} ratio is equal to 1.67 and the leachate flow rate to be treated = $5.4 \text{ m}^3 / \text{h}$, the ozone-air mixture flow rate = $9.02 \text{ m}^3 / \text{h}$. If we keep the same ratio, we can suppose a transversal column area and from such calculate the column height, considering a work volume of 1.44 m^3 and the corresponding operation conditions. With this procedure, the proposed dimensions for the column are presented in Table 2.

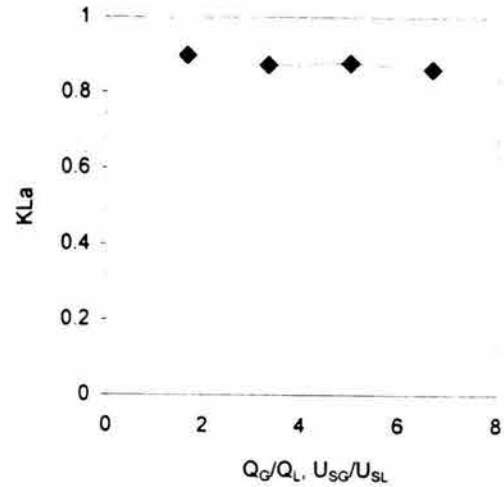


Figure 4. Relations of flow and superficial velocity gas-liquid, adapted for the design.

Table 2. Proposal dimension

Transversal area (m ²)	Diameter (m)	High (m)	U_{SG} (m/h)	U_{SL} (m/h)	U_{SG}/U_{SL}
0.385	0.7	4.68	23.43	14.03	1.67
0.503	0.8	3.58	17.94	10.74	1.67
0.636	0.9	2.83	14.18	8.49	1.67

Conclusions

- The results indicated that applying an ozone dose of 1.17 mg/Pt-Co unit, a 90 – 95% elimination is achieved in a 16 min reaction time. The leachate color elimination rate may be described as a pseudo first order reaction, with a $-k = 0.245 \text{ min}^{-1}$.
- The transfer coefficient K_La was experimentally determined in presence of a chemical reaction, obtaining a $K_La = 0.899 \text{ min}^{-1}$. The experimental K_La values analysis showed an important dependence of U_{SG} , which can be described by the following equation: $K_La = 1.507 U_{SG}^{0.46}$. K_La without considering chemical reaction = 0.368 min^{-1} (Ramirez, 1996) obtaining with this an enhancement factor $E = 2.4$.
- It is suggested that the chemical reaction in this specific tests, enhances the mass transfer, so that the column proposed dimensions guarantee a color removal >90%.

References

1. APHA, AWWA, WPCF, "Standard methods for the examination of water and wastewater" 17th (1992).
2. Huang S., Diyamandoglu .. Fillos J. (1993). Ozonation of leachates from aged domestic landfills. *Ozone Science & Engineering*. Vol. 15, pp. 433-444
3. I. Monje Ramirez, M.T. Orta de Velásquez, C. Gómez Cardozo and R.M Ramirez Zamora.. Improvement of coagulation-flocculation processes in a sanitary landfill leachate treatment plant. Memorias IAWQ 4th Specialised Conference on Small Wastewater Treatment Plants", Stratford-upon-Avon, UK. 19 - 21 de abril de 1999.
4. Park, S., Joe, K.S., Han, S.H., Eom, T.Y., and Kim. S. (1999). Characteristic and distribution of metallic elements in landfill leachates. *Environmental Technology*. Vol. 20. pp. 443-448
5. Ramirez, Z.R. (1996). Contribution a l'étude de l'oxidation et de l'adsorption sur carbón actif de quelques phenylurees et de leurs metabolites. These. 1996.
6. Birdsall, A.C. Jenkins, E.; Spandinger (1952). Iodometric determination of ozone. *Analytical Chemistry*. Vol 24 (4).
7. H. Bader; J. Hoigne. (1981). Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research*. Vol (15).
8. B. Langlais; D.A. Reckhow; D.R. Brink. (1991) *Ozone in Water Treatment- Application and Engineering*. Chelsea, MI: Lewis Publisher, Inc. Pp. 114.
9. Le Sauze N., Orta de velásquez M., Laplanche A., Martin G, Langlais B., Martin N. (1992) " The residence time distribution of the liquid phase in a bubble column and it effect on the ozone transfer." *Ozone Sci. Eng.*, Vol 14 No. 3, pp 245-262, 1992.
10. Roustan M., Gbahouel I. et Roques H. (1977) Etude de la retention gazeuse dans les colonnes a bulles en ascension libre." *The Chem. Eng. Jour.*, 13,1

**IAWQ 4th Specialised Conference on
Small Wastewater Treatment Plants**

18-21 April 1999

Stratford-upon-Avon, UK

ABSTRACTS

IMPROVEMENT OF THE COAGULATION-FLOCCULATION PROCESS IN A SANITARY LANDFILL LEACHATE TREATMENT PLANT

I. Monje Ramírez*, M. T. Orta de Velásquez*, C. Gómez Cardozo and R. M. Ramírez Zamora

Instituto de Ingeniería, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-472, Coyoacán 04510, México D.F., México. *Email:imr@pumas.iingen.unam.mx

ABSTRACT

Alkalinity and colloidal organic content found in sanitary landfill leachates demand high chemical products consumption as well as specific pH conditions for the coagulation-flocculation process. This work describes the first step in the upgrading of the Bordo Poniente sanitary landfill leachates treatment plant, in Mexico City. The aim of this work was to optimise the use of chemicals doses for the process. The controlled removal of alkalinity and a strict control of coagulation pH allowed reaching a sulfuric acid save of 23-38% during the conditioning stage, and the elimination of the primary neutralisation step. Additionally, the use of alum sulfate was discontinued. The use of only one coagulant agent (ferric sulfate or chloride, in doses of 1200 to 1400 mg/l) is proposed, controlling pH values around 4 during the process, and keeping a fixed alkalinity/coagulant dose ratio between 0.58 and 0.78. In this way a 25 to 36% of total reactives —and hence, the produced sludges— were saved, reaching optimum efficiencies in turbidity, colour, and COD removals.

KEYWORDS

Sanitary landfill leachates, leachates conditioning, alkalinity, colloids.

INTRODUCTION

Sanitary landfill stabilised leachates' treatment, with COD < 5 g/l and BOD₅/COD < 0.1, requires physical-chemical processes. Coagulation-flocculation is one of the methods that has recently received more attention (Amokrane, *et al.* 1997; Welander and Henrysson, 1998). The Bordo Poniente sanitary landfill leachates treatment plant is an example of this process. The plant consists of two treatment chains operating in parallel, with a capacity of 52 g BOD₅/day each. The treatment chain comprehends a series of physical-chemical methods —acidification, primary neutralisation, coagulation-flocculation, primary sedimentation, chemical oxidation, secondary neutralisation, and secondary sedimentation (Figure 1). This process is due to the particular characteristics of the leachate, which presents a high salinity level (30,000–40,000 μ mhos/cm), thus making ineffective the use of biological processes. Primary acidification and neutralisation consist of the application of concentrated sulfuric acid to reduce pH values from 8.5 to 2.5, followed by a sodium hydroxide (32%) addition, in order to increase pH up to values between 8 and 9. The leachate conditioned in that way undergoes a coagulation-flocculation process using an alum sulfate and ferric chloride mixture, with doses of 738 and 1,136 mg/l, respectively. Such doses were considered optimal in previous studies (Orta, *et al.*, 1997). Under these conditions, and up to this step in the treatment sequence, the reported removal rates for COD, turbidity, and colour, are 40-60, 70-80, and 90-98%, respectively. However, the high chemical products consumption remains a major problem. Foam production during the conditioning step, and the total dissolved solids increase in addition to the problems of the process. In this work, different alternatives to optimise the first steps of the treatment chain (leachate conditioning and coagulation-flocculation) are presented. As well as the assessment of alternative coagulant agents (ferric sulfate and alum polychloride) and the use of flocculant polymers.

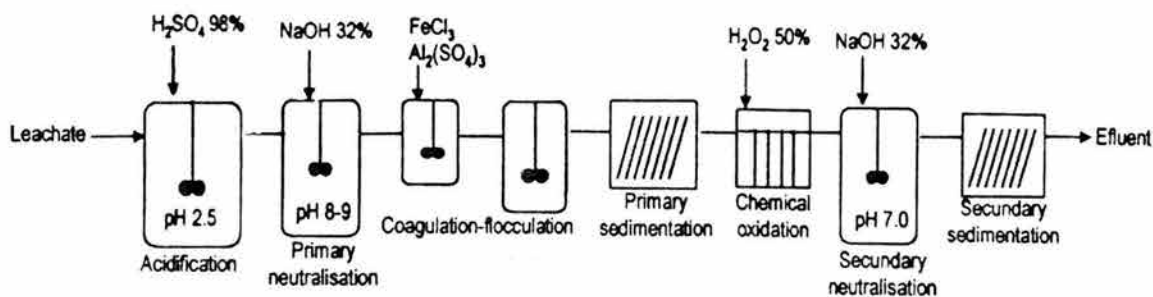


Figure 1. Physical-chemical process in the Bordo Poniente treatment plant.

MATERIALS AND METHODS

The Bordo Poniente sanitary landfill leachates treatment plant (Stages I and II) shows characteristics of a stabilised leachate, with a high alkalinity content and organic material in colloidal form. This study was carried out during raining and dry seasons. Some average values of the physical-chemical parameters of the leachates are shown on Table 1.

TABLE Physical-chemical parameters of the leachates

Parameters	Dry season	Raining season
pH		8 - 8.5
Turbidity (NTU)		5 - 10
Colour (U Pt-Co)		1,300 - 2,200
Conductivity ($\mu\text{mhos/cm}$)		12,000 - 16,000
Total alkalinity CaCO_3 (mg/l)		2,800 - 3,666
Total dissolved solids (mg/l)		7,390 - 8,500
N-NH ₃ (mg/l)		250 - 400
COD (mg/l)		980 - 1,700

The coagulation-flocculation process was carried out in a jar test equipment with test volumes of 1 litre. Ferric chloride (40%), ferric sulfate (PIX-115 11% total Fe, KEMWATER), alum sulfate (30%), alum polychloride (PAX-XL60 14.2% Al_2O_3 , KEMWATER), and the anionic polymers PROSIFLOC-A 252 (MW 16×10^6 , PROSI-PVS CHEMICALS) and PERCOL-919 (MW $15\text{-}20 \times 10^6$, Allied Colloids Inc.) were assessed as coagulants and alternate flocculants in a dosage interval between 1,000 mg/l to 2,000 mg/l, and 0.2 to 5 mg/l, for the coagulants and flocculants, respectively.

Analytic methods

Conductivity, pH, total alkalinity as CaCO_3 , turbidity, colour, total dissolved solids (TDS), N-NH₃ and COD measurements were carried out in accordance to Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1992.

RESULTS

Leachate conditioning

Due to the high consumption of H_2SO_4 (9–10.8 g/l) and NaOH (1.3–1.6 g/l) for the leachate conditioning, it was decided to determine the relevance of this first step in the treatment chain. It was found that its main function is to decrease completely the high alkalinity content of the leachate, because the pH decreased to 2.5. The pH conditioning is accompanied by the formation of foam due to CO_2 release, which can be controlled by means of a gradual dosage of acid and slow stirring. The neutralisation is required to provide the necessary

the leachate alkalinity, in such a way that the necessary levels for the coagulation were left and the acid volume was reduced, on the one hand, the neutralisation was eliminated. All this was achieved by adjusting the leach pH with sulfuric acid to a value between 5.5–5.8.

The results of the new conditioning demonstrated that the same removal efficiencies (50-60% COD, 70% turbidity, 90-98% colour) are achieved maintaining constant the dosages of coagulants, 738 mg/l aluminum sulfate and 1,136 mg/l ferric chloride, with the advantage of savings in the neutralization step (Table 2).

TABLE 2. Effects of conditioning in the coagulation-flocculation of leachates.

Leachate conditioning	H ₂ SO ₄ (g/l)	NaOH (g/l)	Turbidity (NTU)	Conductivity (μmhos/cm)	TDS (mg/l)	Colour (U Pt-Co)	COD (mg/l)
Influyente	--	--	90.6	36920	18500	8366	3800
A	10.8	1.3	19.7	42500	19300	240	1600
B	8.3	0	17.0	40600	18200	325	1420

A. Normal operation conditions in the plant (acidification —pH 2.5— and neutralization —pH 8.5—)

B. New conditions (acidification —pH 5.5-5.8—).

Improvements to the coagulation-flocculation process

The need of using two coagulants in this step was first assessed. The efficiencies of Al₂(SO₄)₃ and FeCl₃ were also evaluated, using doses similar to those used at the treatment plant (Al₂(SO₄)₃ 738 mg/l and FeCl₃ 1,136 mg/l). Ferric chloride turned out to be the best coagulant. Good removal efficiencies were obtained with a dose of 1,136 mg/l, controlling pH at 4. For pH values higher than 5, coagulation-flocculation starts to depend on the coagulant dose.

The results obtained so far show that the coagulation-flocculation process depends on three main factors —the initial alkalinity control, the coagulant dosage and the pH of the leachate during the process.

Coagulant dosage and optimal treatment conditions were determined by establishing a ratio between alkalinity and coagulant dose (mg CaCO₃/mg coagulant) needed for the process. The ratios found for ferric chloride and the alternative coagulants were of 0.58, 0.78, and 1.58 for Fe₂(SO₄)₃, FeCl₃ and alum polychloride, respectively.

As shown in Figures 2a and 2b, ferric chloride and sulfate are affected by the leachate's alkalinity. Alum polychloride was less dependent on it. This is due to its high content of high charge ions (5+ to 7+), in comparison with the conventional coagulants, as FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃ and Al₂(SO₄)₃ (3+). This difference in charge is quite relevant for the destabilisation of the organic material in colloidal form (Weber, 1972), since 80 to 90% of the total COD corresponds to soluble COD.

In accordance to Figure 2a and 2b, alum polychloride is a suitable alternative, for no previous conditioning is required for alkalinity values less than 2,833 mg/l. However, this product shows the following disadvantages: it generates a higher sludge volume (40% v/v), in comparison with iron coagulants (20%, v/v), low settling velocities and higher costs.

As for ferric sulfate and ferric chloride, fixing the established rates of 0.58 and 0.78, respectively, the conditioned leachate pH in the coagulation-flocculation step descends to values near to the optimum (pH 4). In addition, other parameters, such as total dissolved solids (TDS), and conductivity, did not show relevant changes during the treatment process.

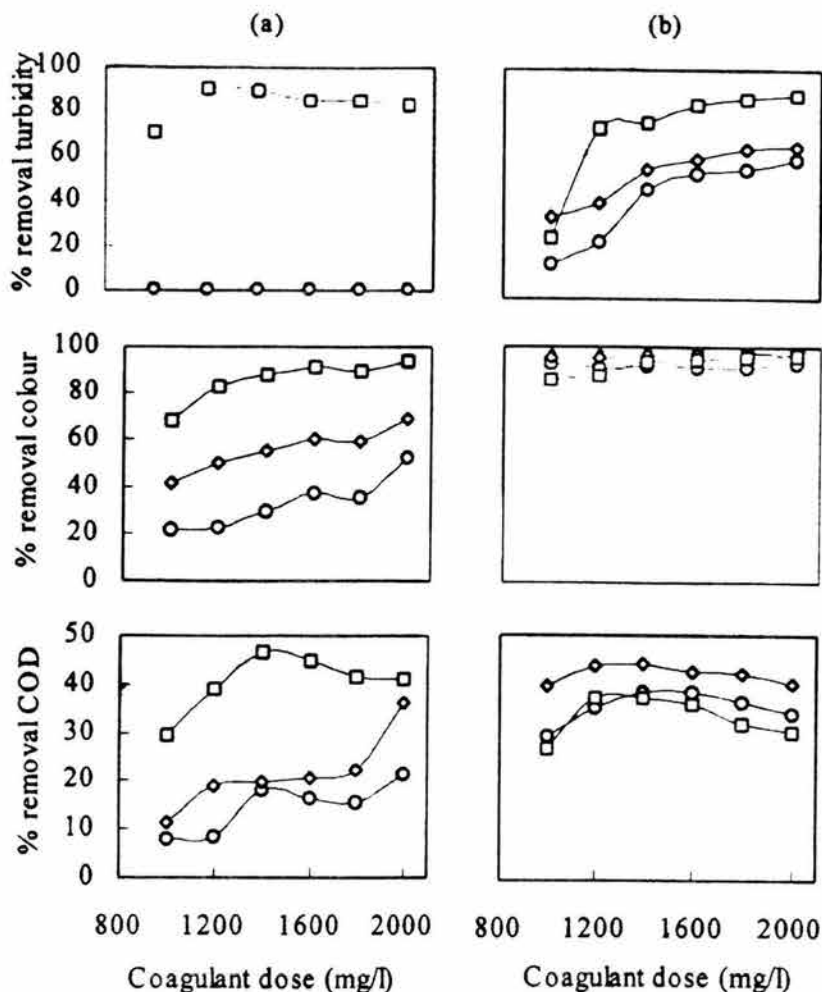


Figure 2. Effects of initial alkalinity control in leachate treatment with FeCl_3 (\diamond), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (\circ) and alum polychloride (\square), during raining season. (a) No-conditioned leachate. (b) Leachate conditioned with 0.58, 0.78 and 1.58 ratios, respectively. Initial alkalinity, 2,833 mg CaCO_3/l .

Flocculant polymers as a coagulation-flocculation aid

Anionic polymers PROSIFLOC-A 252 and PERCOL-919 were assessed with dosage intervals of 0.2 to 1 mg/l for FeCl_3 , and of 1 to 5 mg/l for alum polychloride (with coagulant dose of 1,400 mg/l and pH 5.5 - 6.0), respectively. Under such conditions, polymers show a very similar behaviour among them. They improve the turbidity and COD removals —10-40% and 3-16%, respectively, when combined with ferric chloride, and 40-50% and 3-7% with alum polychloride. They did not show a relevant effect on settling velocity for a hydraulic retention time of 1 hour, and there was no perceptible reduction of the generated sludge volume.

CONCLUSIONS

In treating sanitary landfill leachates by coagulation-flocculation, the high levels of alkalinity and organic material in colloidal form require a high consumption of chemical products, as well as specific pH conditions, in particular when using low-ionic-charge coagulants such as ferric chloride, ferric sulfate, and alum sulfate. At the Bordo Poniente treatment plant (Stages I and II), the chemical products consumption was optimised by means of partially removing alkalinity at the conditioning step, and through a strict control of pH during the coagulation-flocculation process. In the first case, sulfuric acid savings of 23 to 38% (regarding the initial

In the second case, the application of alum sulfate was also eliminated, and the use of a single coagulant is proposed —ferric chloride or sulfate with doses of 1,200 to 1,400 mg/l— keeping control on pH values around 4 during the process, and maintaining an alkalinity/coagulant dosage ratio of 0.58 and 0.78, respectively. This allows savings of 25 to 36% in chemical products use and, therefore, in the production of sludges.

With the methods proposed here, removal efficiencies of 30-51% in COD, 38-44% in turbidity, and 91-96% in color were attained (in raining season).

Alum polychloride is a suitable option for further studies, due to high-charge ions content. These have proved to be efficient for desestabilising colloidal organic material, in comparison with conventional coagulants. It works at pH's close to neutrality, and with high alkalinity values. Nevertheless, it is necessary to improve the settling velocities, and reduce the generated sludges volumes, though its combination with other flocculant polymers, with this study's results as a base.

Acknowledgements. The authors wish to thank the Dirección General de Servicios Urbanos, México, D.F., for its support, in particular to Conrado Sarmiento, and Dr. Luis Gilberto Torres for the revision paper.

REFERENCES

- Amokrane A., Comel C. and Veron J. (1997). Landfill Leachates Pretreatment by Coagulation-Flocculation. *Water Research*, **31**(11), 2775-2782.
- Orta de Velásquez, M.T., Ramírez Zamora R. M., Monje Ramírez I. and Martínez Palacios J.L (1997) Sustitución y disminución de reactivos químicos en la planta de tratamiento de lixiviados Bordo Poniente. Proyecto 7365. Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1992). American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. 17th. ed., Madrid.
- Weber, JR. W. (1972). Physicochemical Processes for water quality control. A Wiley Interscience Publication. U.S.
- Welander U. and Henrysson T. (1998). Physical and Chemical Treatment of a Nitrified Leachate From a Municipal Landfill. *Environmental Technology*, **19**, 591-599.