

TRATAMIENTO OXIDANTE DE LIXIVIADOS

Machorro Sánchez Verónica¹, Murillo Murillo Misael¹, Ramírez Castillo María Leticia²

¹Instituto Tecnológico de Puebla, Departamento de Posgrado,
Avenida Tecnológico No. 420 Colonia Maravillas, Puebla, CP 72220 Puebla

²Universidad Politécnica de Puebla, Maestría en Diseño de Bioprocesos
3er Carril del Ejido Serrano S/N, San Mateo Cuanalá, Juan C. Bonilla, CP 72640, Puebla
E-mail: verodorka@yahoo.com.mx; premi168@yahoo.com.mx

Resumen

Los lixiviados son subproductos de los desechos acumulados en un relleno sanitario, que representan un serio problema de contaminación debido a su composición y las cantidades producidas. Los tratamientos oxidativos se presentan como una alternativa en la depuración de aguas residuales que contienen compuestos orgánicos no biodegradables. Dentro de los reactivos oxidantes más comúnmente usados está el peróxido de hidrogeno (H_2O_2). Se presentan los resultados del tratamiento oxidante, a nivel laboratorio, de lixiviados de un relleno sanitario del Municipio de Puebla. Se determinó el tiempo de contacto, dosis y pH para diferentes tratamientos oxidantes. La condiciones de operación fueron: tiempo de contacto de 60 minutos, pH 8 y 3; dosis de 1.47 a 11.37 $gH_2O_2/gSSVi$ y aplicación de pretratamiento térmico para evitar descomposición del oxidante por peroxidasas. La remoción de la materia orgánica, medida como DQO soluble fue del 31.7% con respecto a la concentración inicial; con pH inicial de 8 y con pre-tratamiento térmico. La remoción de SSV total y soluble fue de 58 y 38% con una dosis de 1.47 $gH_2O_2/gSSVi$ y pH 3, sin pre-tratamiento térmico

1. Introducción

Se puede definir lixiviado como el líquido que se infiltra a través de los residuos sólidos y que extrae materiales disueltos o en suspensión. En la mayoría de los rellenos sanitarios el lixiviado está formado por el líquido que entra en el relleno sanitario desde fuentes externas (drenaje superficial, lluvia, aguas subterráneas, aguas de manantiales subterráneos), y en su caso el líquido producido por la descomposición de los residuos. Al filtrarse el agua a través de los residuos

sólidos en descomposición, se lixivian materiales biológicos y constituyentes químicos. El color del lixiviado va de café-pardo-grisáceo cuando están frescos, hasta un color negro-viscoso cuando envejecen. Sus olores fétidos y sus características fisicoquímicas, fuertemente variables en cantidad y calidad, hacen que el lixiviado se clasifique como uno de los desechos más contaminantes y que mayor desagrado genera entre la comunidad vecina de los rellenos y el personal técnico que lo debe manipular.

En la Tabla 1 se presentan datos representativos de las características de lixiviados en rellenos sanitarios jóvenes y maduros. Un lixiviado joven, es el que tiene de uno a dos años; mientras que uno maduro, es el que proviene de un relleno sanitario con más de tres años de edad. Hay que resaltar que la composición de los lixiviados varía según la antigüedad del relleno y la historia previa al momento del muestreo [1-3].

En un lixiviado joven, el pH normalmente es bajo y las concentraciones de DBO_5 (demanda bioquímica de oxígeno), DQO (demanda química de oxígeno), COT (carbono orgánico total), nutrientes y metales pesados son elevadas. Por otro lado, en el maduro, el pH varía en el rango de 6.6 a 7.5 y los valores de concentración de DBO_5 , DQO, COT y de los nutrientes serán significativamente más bajos, Tabla 1.

Los lixiviados pueden ser removidos del relleno sanitario para tratarlos por métodos fisicoquímicos y biológicos y así evitar los riesgos de contaminación de las aguas superficiales y de acuíferos. Las opciones de tratamiento incluyen la reutilización de los lixiviados para mantener el contenido de humedad de los rellenos, el tratamiento en el sitio (aerobio, anaerobio o fisicoquímico), la descarga a plantas de tratamiento municipales o una combinación de las anteriores. Las aguas contaminadas con sustancias orgánicas solubles, ya sean recalcitrantes, persistentes o tóxicas, presentan

generalmente muchas dificultades para su depuración biológica; mientras que las técnicas físicas de tratamiento no son aplicables o sólo consiguen transferir de un medio a otro estas sustancias problemáticas [2,4].

Tabla 1 Características representativas de los lixiviados de rellenos sanitarios [1].

Constituyente	Concentración (mg/l)		
	Relleno sanitario (menos de 2 años).		Relleno sanitario (mayor de 10 años)
	Rango**	Típico***	
DOB ₅	2,000-30,000	10,000	100-200
COT	1,500-20,000	6,000	80-160
DQO	3,000-60,000	18,000	100-500
SS	200-2,000	500	100-400
NH ₄ -N	10-800	200	20-40
pH*	4.5-7.5	6	6.6-7.5
Calcio	200-3,000	1,000	100-400
Magnesio	50-1,500	250	50-200
Potasio	200-1,000	300	50-400
Sodio	200-2,500	500	100-200
Cloro	200-3,000	500	100-400
Sulfatos	50-1,000	300	20-50
Hierro total	50-1,200	60	20-200

* El pH no tiene unidades.

** Rango representativo de valores. Se han presentado en literatura valores más altos para algunos de los constituyentes

*** Los valores típicos para rellenos sanitarios variarán según el estado metabólico del relleno sanitario

Los procesos de oxidación química pueden resultar entonces una alternativa efectiva, rápida y económica para el tratamiento destructivo de este tipo de líquidos residuales, donde otras operaciones más simples no son aplicables o suficientes [5-7]. Estos procesos suelen ser sencillos en concepción, versátiles en cuanto a caudales y compuestos, con unos costes de explotación proporcionales a la carga contaminante. Se han empleado diversos oxidantes como el cloro, permanganato, oxígeno o agua oxigenada. El primero es barato, pero se requieren grandes dosis y forma subproductos organoclorados; el permanganato de potasio es caro, difícil de manipular y forma precipitados de dióxido de manganeso; el oxígeno

conlleva bajos costes de operación, pero es un oxidante débil o requiere importantes inversiones de capital oxidación húmeda. En lo que se refiere al peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es un potente oxidante no selectivo y una buena fuente de radicales libres, además de un aditivo ambientalmente amigable, ya que al descomponerse sólo genera agua y oxígeno [8]. El objetivo del presente estudio fue investigar el tratamiento oxidante, basado en H₂O₂, de lixiviados provenientes de un relleno sanitario con la finalidad de determinar su efecto en la remoción de la materia orgánica total y soluble, como paso previo a una propuesta técnica para el aprovechamiento de los lixiviados en algún proceso biológico para valorar la materia orgánica solubilizada.

2. Materiales y métodos

Se realizaron muestreos de lixiviados en el relleno sanitario de Chiltepeque de la Cd. de Puebla, durante el mes de marzo (época de estiaje); se determinaron los siguientes parámetros: pH, DQO (total y soluble), sólidos totales (ST), sólidos totales fijos (SFT), sólidos totales volátiles (STV), sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) de acuerdo en las técnicas establecidas en APHA-AWWA-WPCF-1998 [9]. Para determinar la DQO se empleó una metodología que relaciona la concentración de peróxido de hidrógeno, H₂O₂, con la DQO correspondiente. Conociendo la concentración de H₂O₂ presente en la muestra, ésta se resta al valor de la DQO medida experimentalmente [2]. El sistema para llevar a cabo el experimento a nivel laboratorio se muestra en la Figura 1.

En los tratamientos experimentales reportados se fijaron diferentes dosis de H₂O₂, siendo la menor la más difícil de controlar, manteniéndose dentro un rango de variabilidad del 10 al 15% (Tabla 1 para las dosis de 1.47 a 1.67 gH₂O₂/gSSVi). Se utilizó H₂O₂ grado reactivo (Baker) al 30% (w/w) y en dos experimentos se ajustó el pH a 3, para determinar el efecto del pH en la efectividad del tratamiento oxidante en la remoción de materia orgánica, como se muestra en la Tabla 2, en donde se resumen las condiciones de operación para los diferentes experimentos.

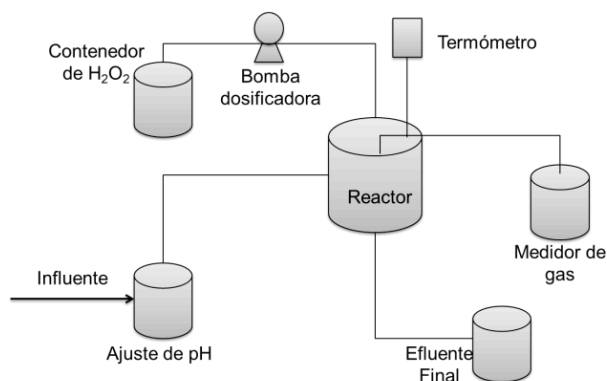


Figura 1 Sistema empleado en el tratamiento oxidante de lixiviados.

Cada uno de ellos se realizó de la siguiente manera: se colocaron 350 ml de lixiviados en el reactor y se fijó la agitación a 250 rpm, dosificando la cantidad de H₂O₂ según las condiciones de operación deseadas. Se mantuvo al peróxido de hidrógeno en hielo para evitar su descomposición. En algunos de los tratamientos, se aplicaron tratamientos térmicos previos al tratamiento oxidante para prevenir la actividad peroxidasa que, eventualmente, podría descomponer al H₂O₂, Tabla 2. Cabe aclarar que los seis ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

Tabla 2 Condiciones para la realización de los diferentes tratamientos oxidantes.

Ensayos	Dosis (gH ₂ O ₂ /gSSVi)	pH	Tiempo de contacto (min)
^a 1	1.617	8	60
^b 2	1.58	8	60
^b 3	11.37	8	60
^a 4	6.195	8	60
^a 5	1.47	3	60
^b 6	1.47	3	60

SSVi = Sólidos suspendidos volátiles iniciales.

^a Tratamiento térmico a 85 °C durante 15 minutos antes de agregar peróxido de hidrógeno.

^b Sin tratamiento térmico

3. Resultados

3.1 Caracterización de los lixiviados

En la Tabla 3 se presentan los resultados de la caracterización parcial de los lixiviados. El pH medido es alto comparado con otros lixiviados de rellenos sanitarios [1]. En el relleno sanitario Bordo Poniente de la Cd. de México se han reportado valores de pH entre 7.14 y 8.15 [3].

Tabla 3 Caracterización parcial de los lixiviados del relleno sanitario de la ciudad de Puebla.

Parámetro	Medida
pH	8
DQO _T (mg/l)	23,450
DQO _S (mg/l)	20,875
ST (mg/l)	21,000
SVT (mg/l)	19,000
SST (mg/l)	5,200
SSV (mg/l)	4,700

La elevada alcalinidad de los lixiviados se debe a la alta concentración de amonio y al tipo de material de cobertura con el que se sella el relleno, lo que le confiere carbonatos y bicarbonatos a los lixiviados. En estos, la mayor parte de los sólidos presentes se encuentran en forma disuelta y sólo el 24% de los sólidos totales están en suspensión. El 89% de la materia orgánica se encuentra en forma disuelta, y sólo el 11% de la materia orgánica medida como DQO soluble está suspendida. Este valor es similar al reportado por varios autores quienes en la caracterización de los lixiviados generados en el relleno sanitario de la Cd. de México, encontraron que el 91.56% de la materia orgánica se encuentra en forma disuelta [7].

3.2 Efecto del pretratamiento térmico

En la Figura 1 se muestran las remociones de la materia orgánica, medida como DQO del sobrenadante (DQOs), para dosis de 1.617 y 1.58 gH₂O₂/gSSVi, a pH 8, con y sin tratamiento térmico, respectivamente. El valor medio de remoción está alrededor de 31% al final del tiempo de contacto. La mayor remoción se obtuvo con la dosis de 1.617 gH₂O₂/gSSVi. Esto indica que el pretratamiento térmico combinado con el oxidante (H₂O₂) a pH 8, mejora la eficiencia de remoción de la materia orgánica.

Algunos autores [7] obtuvieron remociones de 72% de DQOs en lixiviados del relleno sanitario de la ciudad de México, por oxidación con reactivo de Fenton (tratamiento de la carga contaminante con una combinación de H₂O₂ y FeSO₄ en condiciones ácidas), utilizando dosis de 600 mg/l de H₂O₂ y 1000 mg/l de Fe²⁺; tiempo de contacto de 20 minutos y ajuste de pH igual a 4.

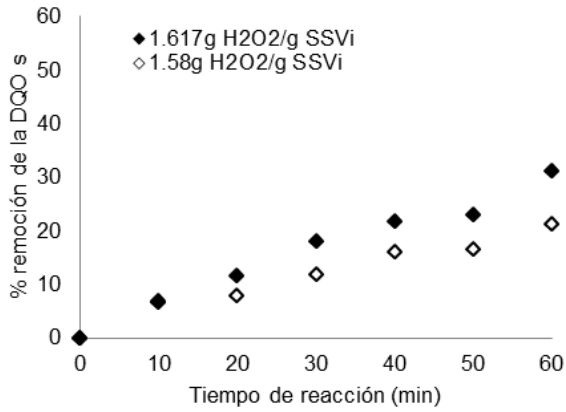


Figura 1 Eficiencia de remoción de la materia orgánica medida como DQO s, empleando dosis de 1.671 y 1.58 gH₂O₂/gSSVi; con y sin pre tratamiento térmico; pH de 8 en ambos tratamientos.

Por lo tanto, los resultados obtenidos en estas pruebas fueron relativamente bajos en comparación con otros lixiviados, aunque habría que mencionar que el uso de catalizadores y pH bajos tienden a disminuir la viabilidad económica en los tratamientos oxidantes.

3.3 Efecto de la dosis

En las Figuras 2 y 3 se presenta la remoción de los SSV totales y SSV en el sobrenadante (SSVs), respectivamente, para el tratamiento oxidante a pH 8 y dos diferentes dosis: 11.37 y 6.195 gH₂O₂/gSSVi; con tratamiento térmico aplicado a la dosis menor en este caso. Para la remoción de los SSV totales (Figura 2), el rendimiento máximo fue de 27% con una dosis de 11.37 gH₂O₂/gSSVi; sin pre-tratamiento térmico.

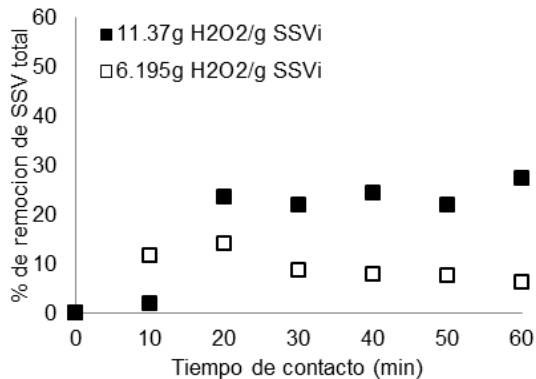


Figura 2 Porcentaje de remoción de SSV totales a dos diferentes dosis con pre-tratamiento térmico y pH 8.

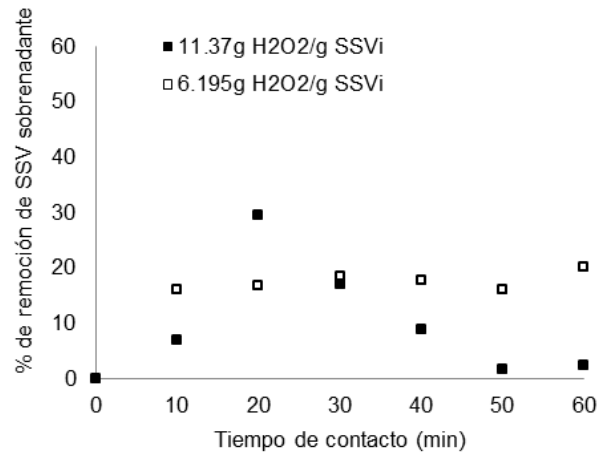


Figura. 3 Remoción de SSV en sobrenadante a dos diferentes dosis, con pre-tratamiento térmico y pH 8

En la Tabla 4 se presentan las producciones de gas y las concentraciones de peróxido residual en el medio de reacción, para todos los tratamientos efectuados

Tabla 4. Resumen de la concentración de H₂O₂ residual y generación de gas en cada tratamiento oxidante.

Ensayos	Gas (ml)	H ₂ O ₂ residual (mg/l)
^a 1	1400	408
^b 2	1500	612
^b 3	4000	2,346
^a 4	1400	6,120
^a 5	0	1,972
^b 6	0	2,019

^a Tratamiento térmico a 85 °C durante 15 minutos antes de agregar peróxido de hidrógeno.
^b Sin tratamiento térmico

Se observa que para el ensayo 3, mostrado en la Figura 2, y con la dosis mayor, se acumularon en el medio 2,346 mg/l de peróxido residual, lo que indica que a dosis elevadas parte del peróxido no reacciona y se acumula en el medio, y que parte de este reactivo se descompone para formar parte de los 4000 ml del gas producido. Por la gran cantidad de gas generado y la remoción de materia orgánica obtenida cabe suponer que tal gas esté principalmente compuesto por oxígeno.

Asimismo, la máxima tasa de remoción de SSV se obtiene a los 20 minutos de contacto del oxidante con la materia orgánica, para las dos dosis comparadas. Para la mayor dosis de 11.37 gH₂O₂/gSSVi, la remoción se estabiliza en un valor alrededor del 27%, mientras que para la otra dosis, se alcanza el 16% y la remoción comienza a descender. Mecanismos asociados a la inactivación del peróxido intervienen puesto que su concentración residual es elevada (6,120

mg/l) y la cantidad de gas (1400 ml) es mucho menor que la obtenida para la dosis mayor. La finalidad de los experimentos 3 y 4 fue verificar el máximo potencial oxidante del peróxido.

En la Figura 3 se observa el efecto del tratamiento oxidante en los SSVs utilizando las dosis de 11.37 y 6.195 $\text{gH}_2\text{O}_2/\text{gSSVi}$ (Tabla 4). Se observa que la remoción de los SSV totales mostrada en la Figura 2, se debe a la remoción de SSV solubles presentados en la Figura 3, puesto que al disminuir o mantenerse la tasa de remoción en esta última fracción, se impacta directamente en los SSV totales.

Los resultados anteriores, indican que el pretratamiento térmico facilita la producción de radicales hidroxilo (HO^\bullet), y hace posible su reacción con la materia orgánica presente en el lixiviado.

Por otra parte, algunos autores afirman que al aumentar la dosis, el poder oxidante recae sobre los radicales hidroxilo generados en el proceso de oxidación [2,3,7]. El exceso de peróxido actúa como inhibidor de su propia reacción de formación de radicales hidroxilo a través de una serie de reacciones secundarias indeseables. Asimismo, al ser solubilizada una fracción de la materia orgánica, esta queda disponible para ser degradada, en un eventual tratamiento biológico, mientras que otra parte de ella se mineraliza, es decir que la materia orgánica se convierte en CO_2 u otros compuestos volátiles.

3.4 Remoción de la materia orgánica, para la dosis de 1.47 $\text{gH}_2\text{O}_2/\text{gSSVi}$

La Figura 4 y 5 muestran los resultados de la remoción de SSV total y en sobrenadante para una dosis de 1.47 $\text{gH}_2\text{O}_2/\text{gSSVi}$ a pH de 3. Las remociones de SSV totales fueron, del 38% y 52%; con y sin pretratamiento térmico, respectivamente. En el caso de los SSV totales el pretratamiento tiene un efecto notable, puesto que se determinó una diferencia de 20% en la remoción en los SSV totales, mientras que en la remoción de la fracción sobrenadante (Figura 5) no se observa un efecto neto ni en la misma proporción. En todo caso, se constató que el ajuste del pH a 3, junto con el pretratamiento, favorece la remoción de SSV tanto en la fracción total como en sobrenadante. Con pretratamiento térmico, se reduce la concentración de peróxido residual pero es necesario el consumo de energía para el pretratamiento térmico a 85 °C. Sin éste se mejora el porcentaje de remoción sobre los SSV totales. Determinados autores afirman que el pH inicial igual a 3 aumenta la eficiencia de remoción de materia orgánica en el proceso de oxidación [6]. En la Tabla 4 se pudo apreciar que a estas dosis la concentración de peróxido residual es de 1,972 a 2,019 mg/l, para el tratamiento oxidante con y

sin pretratamiento respectivamente, sin producción de gas en ninguno de los ensayos. Por lo tanto, al efectuar tratamiento oxidante a pH 3 y dosis bajas, se favorece la solubilización de la materia orgánica, siendo inútil la aplicación de un pretratamiento térmico.

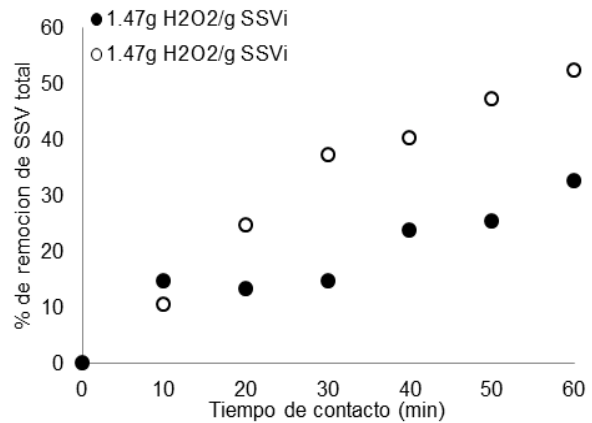


Figura 4 Porcentaje de remoción de SSV totales, a dosis iguales, pH 3; con y sin pre-tratamiento térmico.

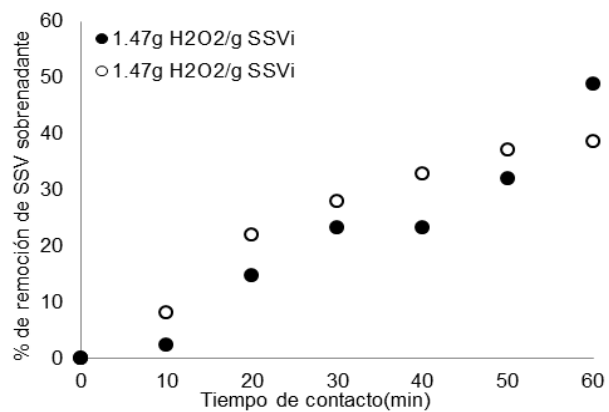


Figura 5 Porcentaje de remoción de SSV soluble; dosis iguales; modificación de pH a 3; con y sin pre-tratamiento térmico

4. Conclusiones

Las condiciones de operación son fundamentales para el tratamiento basado en oxidantes fuertes como el peróxido de hidrógeno. En el presente trabajo la dosis aplicada y el pH controlaron el porcentaje de materia orgánica removida desde el total y el sobrenadante de los lixiviados de un relleno sanitario.

Las mejores condiciones para el tratamiento oxidante fueron pH 3 y dosis de 1.47 $\text{gH}_2\text{O}_2/\text{gSSVi}$, con las que se obtuvieron los mejores porcentajes de remoción de 52 y 48%, en los SSV total y sobrenadante, respectivamente.

Los resultados obtenidos indican que es posible obtener buenas remociones de materia orgánica

utilizando dosis de H₂O₂ y pH bajos. Además, se probó que el pretratamiento térmico no influyó para este tipo de lixiviados.

Aun cuando existen estudios previos, no se ha encontrado una relación óptima de dosis/pH para alcanzar los mejores resultados en estos procesos. Lo anterior es debido a que los mecanismos de reacción del peróxido con la materia orgánica dependen también de la presencia de factores tales como metales catalizadores en combinación con el pH del medio de reacción. Es decir que, además de las condiciones de operación, la efectividad del tratamiento depende de la composición de los efluentes a tratar, así como del grado de oxidación que se desee alcanzar.

El acoplamiento de un tratamiento biológico con el tratamiento oxidante usando peróxido de hidrógeno resulta una estrategia adecuada para los lixiviados debido a la variabilidad en su composición. De esa manera se puede aprovechar la materia orgánica, evitando su mineralización durante el tratamiento oxidante. Sin embargo se debe de analizar el escalamiento del proceso por el costo del peróxido.

5. Agradecimientos

Al CONACYT por la beca de maestría de la Ing. Machorro Sánchez.

6. Bibliografía

- [1] Tchobanologous, G., Theisen, H., Vigil, S.A. (1994). *Gestión Integral de Residuos Sólidos*. Mc GRaw Hill.
- [2] Primo, M.O. (2008). Tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada: procesos Fenton y foto-Fenton. (*Tesis doctoral*). Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica. Universidad de Cantabria.
- [3] Robles, F., Morales, Y., Piña, A.B., Espíndola, O., Tovar, L.T., Valencia del Toro, G. (2011). Measurement of pH and heavy metals quantification in leachates from the biggest landfill of the metropolitan area of Mexico City. *Universidad y Ciencia*. 27(2): 121-132.
- [4] Bódalo, A., Hidalgo, A.M., Gómez, M., Murcia, M.D., Marín, V. (2007). Tecnologías de tratamiento de lixiviados de vertederos. *Ingeniería Química*. p.p. 142-149.
- [5] Abbas, A.A., Jingsong, G., Ping, Z.L., Ya, Y.P. (2009). Review on Landfill Leachate Treatments. *American Journal of Applied Sciences*. 6(4): 672-684.
- [6] Cortez, S., Texeira, P., Olivera, R., Mota, M. (2010). Fenton's Oxidation as Post-Treatment of a Mature Municipal Landfill Leachate. *International Journal of Environmental Science and Engineering*. 2(1): 40-43.
- [7] Méndez, R.I., Gracia, R.B., Castillo, E.R., Sauri, M.R. (2010). Treating leachate by Fenton oxidation. *Ingeniería e Investigación*. 30(1): 80-85.
- [8] Gutiérrez, F., Cortijo, M., Arrabal, C., Andrés, M.P., Hermosillo, D. (2004). Tratamiento y oxidación avanzada de lixiviados de RSU. *Ingeniería Química*. 409: 176-192.
- [9] APHA-AWWA-WEF. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastew