

**UNIVERSIDAD DE CANTABRIA**

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE  
TELECOMUNICACIONES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA



**MEJORAS EN EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE  
VERTEDERO DE RSU MEDIANTE PROCESOS DE  
OXIDACIÓN AVANZADA**

**TESIS DOCTORAL PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA POR:**

**OSCAR PRIMO MARTÍNEZ**

Directoras de tesis:





Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dra. María José Rivero Martínez

Septiembre 2008



# 4.



**Tratamiento de  
lixiviados de vertedero  
de RSU mediante  
procesos de oxidación  
avanzada: procesos  
Fenton y foto-Fenton**



# CAPÍTULO 4.

## Tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada: procesos Fenton y foto-Fenton

---

*“La ciencia se compone de errores, que a su vez, son los pasos hacia la verdad”*

*Julio Verne*

### CONTENIDO

4.1. INTRODUCCIÓN.....	131
4.1.1. Problemática de la generación de RSU y lixiviados de vertedero	132
4.1.2. Estado del arte del tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante POAs	138
4.1.3. Objeto y alcance del trabajo	142
4.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	144
4.2.1. Reactivos	144
4.2.2. Caracterización de los lixiviados de vertedero	147
4.2.3. Sistema y procedimiento experimental	149
4.2.3.1. Experimentos a escala laboratorio	
4.2.3.2. Experimentos en planta piloto	
4.2.4. Métodos de análisis	157
4.2.4.1. Análisis de la demanda química de oxígeno (DQO)	
4.2.4.2. Análisis del carbono orgánico total (COT)	
4.2.4.3. Análisis de la demanda biológica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> )	
4.2.4.4. Cromatografía iónica (IC)	
4.2.4.5. Determinación del índice de color (CN)	
4.2.4.6. Valoración iodométrica del peróxido de hidrógeno	
4.2.4.7. Medida de pH	
4.2.4.8. Medida de conductividad	
4.2.4.9. Medida de sólidos totales en suspensión (STS)	
4.2.4.10. Análisis de la concentración de hierro y cobre	
4.2.4.11. Análisis de la concentración de nitrógeno amoniacal (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	

4.3. RESULTADOS DEL ESTUDIO A ESCALA DE LABORATORIO.....	169
4.3.1. Estudio previo de viabilidad	169
4.3.1.1. Planteamiento de experimentos. Selección de variables	
4.3.1.2. Presentación de resultados	
4.3.1.3. Análisis de resultados y conclusiones	
4.3.2. Proceso Fenton	176
4.3.2.1. Introducción. Planteamiento de experimentos	
4.3.2.2. Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno	
4.3.2.3. Efecto de la concentración inicial de hierro	
4.3.2.4. Efecto de la temperatura	
4.3.2.5. Influencia de otras variables de operación	
4.3.2.6. Resumen de los resultados del tratamiento Fenton	
4.3.3. Proceso foto-Fenton	195
4.3.3.1. Introducción. Planteamiento de experimentos	
4.3.3.2. Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno	
4.3.3.3. Efecto del modo de alimentación del peróxido de hidrógeno	
4.3.3.4. Efecto de la concentración inicial de hierro	
4.3.3.5. Influencia de otras variables de operación	
4.3.3.6. Resumen de los resultados del tratamiento foto-Fenton	
4.3.4. Comparación de POAs	212
4.3.4.1. Eficacia de los diferentes POAs	
4.3.4.2. Estudio cinético	
4.3.4.3. Estimación de costes	
4.3.4.4. Comparación Fenton vs. Foto-Fenton	
4.4. RESULTADOS DEL ESTUDIO A ESCALA DE PLANTA PILOTO.....	219
4.4.1. Viabilidad del tratamiento. Operación en modo discontinuo	220
4.4.1.1. Introducción. Planteamiento de experimentos	
4.4.1.2. Resultados de la etapa Fenton	
4.4.1.3. Resultados de la etapa de neutralización	
4.4.1.4. Resultados de la etapa de ultrafiltración	
4.4.2. Operación en modo continuo	226
4.4.3. Estimación de costes	227
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	229

## **4.1. INTRODUCCIÓN**

El cuarto capítulo de este documento de tesis doctoral esta dedicado al análisis del tratamiento de lixiviados procedentes de vertederos donde se recogen los residuos sólidos urbanos (RSU) mediante tecnologías de oxidación avanzada, como procesos innovadores y alternativos a los tratamientos convencionales. Concretamente, se van a estudiar los POAs basados en el empleo del peróxido de hidrógeno y sus variantes.

Inicialmente se presenta el problema medioambiental relativo a la generación de lixiviados en los vertederos y las diferentes alternativas existentes para su depuración. En un segundo apartado, se describen los sistemas experimentales y los métodos de análisis empleados durante la experimentación, tanto a escala de laboratorio como de planta piloto. La presentación y discusión de los resultados obtenidos es realizada en los apartados 4.3 y 4.4 correspondientes a este capítulo.

Los experimentos realizados a escala de laboratorio se llevaron a cabo en las instalaciones del departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria, dentro del grupo de investigación PAS. Este trabajo se encuadra en el desarrollo una nueva línea de investigación para dicho grupo sobre las aplicaciones medioambientales de los procesos de oxidación avanzada, dentro de la cual se ha trabajado con diferentes tipos de aguas residuales, tintes textiles o compuestos fenólicos empleando procesos fotoquímicos, procesos tipo Fenton o electro-oxidación.

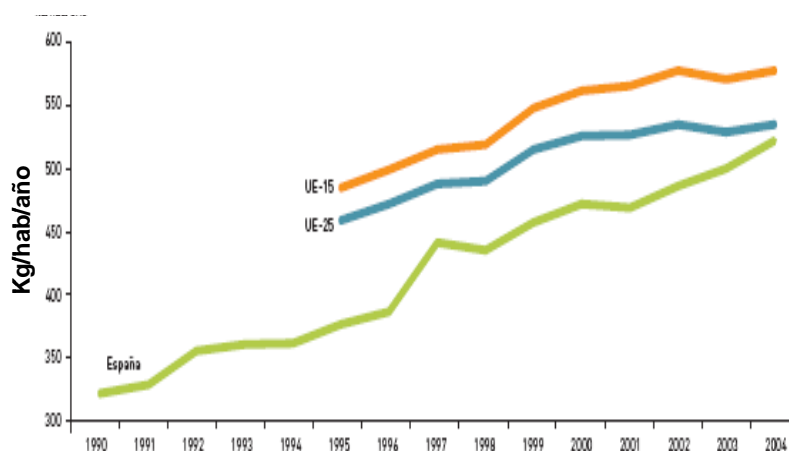
Los experimentos a escala de planta piloto se realizaron en la planta de depuración de lixiviados situada en el vertedero de Meruelo (Cantabria) en el marco de un convenio de colaboración suscrito entre el departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria y la empresa MARE, S.A. adscrita a la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria.

#### 4.1.1. PROBLEMÁTICA DE LA GENERACIÓN DE RSU Y LIXIVIADOS DE VERTEDERO

Según la Ley 10/1998, de Residuos, se entiende por residuos urbanos o municipales “los generados en los domicilios particulares, comercios, oficinas y servicios, así como todos aquellos que no tengan la calificación de peligrosos y que por su naturaleza o composición puedan asimilarse a los producidos en los anteriores lugares o actividades”.

La mayoría de las sociedades modernas está logrando su desarrollo sin controlar adecuadamente todas las presiones ambientales generadas sobre su entorno. Este desarrollo se ha forjado mediante procesos y actividades que llevan implícitos la producción de una gran cantidad de residuos. La industrialización, el desarrollo económico y la implantación del estado de bienestar, con las pautas de consumo que conlleva, han propiciado el incremento de la generación de residuos y de los problemas derivados de su inadecuada gestión, sin que se produzca el desacoplamiento entre crecimiento económico y producción de residuos.

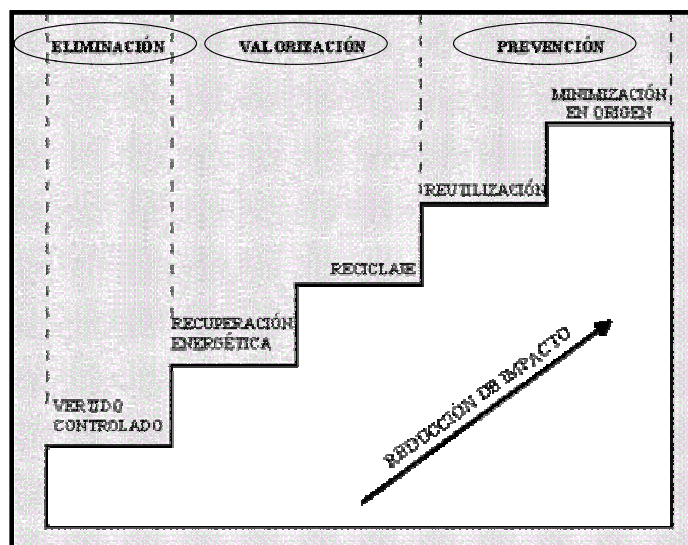
En España, la generación de residuos urbanos continúa creciendo (Figura 4.1). Desde principios de la década de los noventa ha mostrado un incremento año a año, situándose en 2004 en 524,5 kilogramos por habitante y año. España comparte esta tendencia al alza con la media europea, que también presenta crecimientos anuales con valores superiores a los nuestros (567 kg/hab/año en 2004 en la UE-15) [[www.mma.es](http://www.mma.es)].



**Figura 4.1.** Evolución de la generación de residuos urbanos.

El uso de vertederos como destino final de los residuos sólidos urbanos sigue siendo la opción más empleada durante las últimas décadas. En España, aproximadamente el 50 % de los residuos generados en el año 2004 se depositó en vertederos, mientras que en EEUU este porcentaje ascendió al 55 % de los 247 millones de toneladas generadas [www.epa.gov].

La Figura 4.2 resume esquemáticamente las principales etapas en la gestión sostenible de los residuos sólidos urbanos según las directrices establecidas por la Unión Europea en la directiva marco de residuos 2006/12/CE. A nivel nacional, es el Plan Nacional de Residuos Urbanos 2000 – 2006 el que tiene por objeto prevenir la producción de residuos, establecer sus sistemas de gestión y promover, por este orden, su reducción, reutilización, reciclaje y otras formas de valorización y eliminación.



**Figura 4.2.** Etapas en la gestión de residuos urbanos.

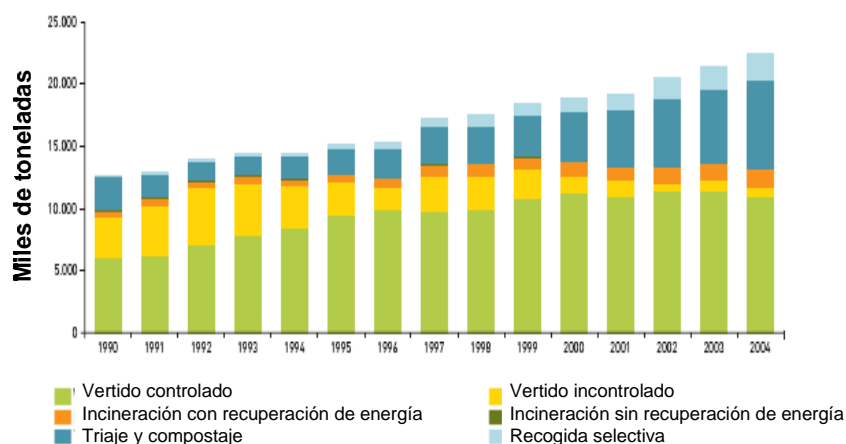
La optimización de la gestión de residuos pasa, en primer lugar, por la reducción de la cantidad generada. Una vez producidos, en su gestión se debe dar la importancia necesaria a la reutilización de aquellos residuos que, como el vidrio, permiten ser usados en varias ocasiones. Al alcanzar el residuo el final de su vida útil es cuando el reciclaje adquiere protagonismo, con obvias ventajas ambientales y económicas. España



está en camino de adquirir tasas respetables de reciclado de papel, vidrio y residuos de envases. Una forma específica de reciclado es el compostaje, operación que, tras la separación de los materiales (triaje) que no forman parte de la fracción orgánica de los residuos, se procede a la degradación anaerobia de la misma y a la fabricación de compost.

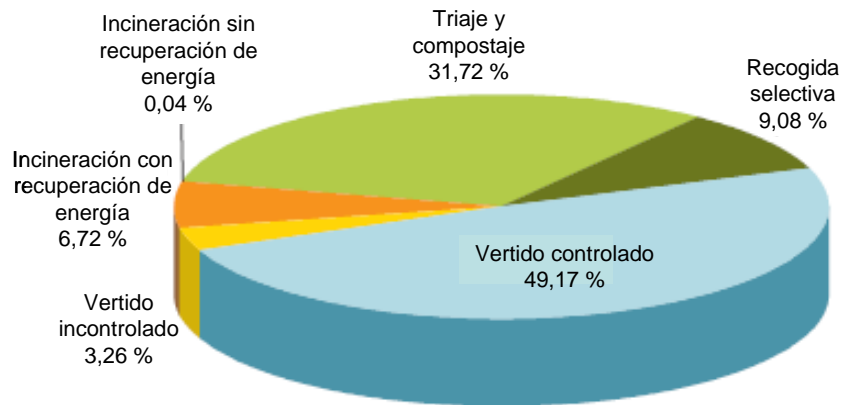
Existen residuos que por su naturaleza, por la falta de tecnología específica o por ineficacia económica no pueden ser reciclados. En esta situación, si es posible, lo preferible es utilizarlos como fuente de energía por medio de su incineración. Cuando el residuo deja de ser aprovechable (material o energéticamente), lo único que queda por hacer es deshacerse del mismo de una manera responsable. La misión de los vertederos es almacenar los residuos en condiciones adecuadas y evitar que interactúen con el medio.

La Figura 4.3 recoge como la gestión de los residuos urbanos ha evolucionado en España hacia procesos cada vez más respetuosos con el medio ambiente, según datos del informe “*Perfil ambiental de España 2006*” que anualmente elabora el Ministerio de Medio Ambiente. En los últimos años, se consolida el compostaje y la incineración con recuperación de energía, mientras que el vertido incontrolado está prácticamente en desuso y es insignificante la cantidad de residuos que se incineran sin recuperación de energía [[www.mma.es](http://www.mma.es)].



**Figura 4.3.** Tendencia de la gestión de residuos urbanos.

De acuerdo a este mismo informe, en 2004 se consiguió que, por primera vez, menos de la mitad de los residuos se depositaran en vertedero, el sistema habitualmente más utilizado, gracias al aumento en la utilización de las otras alternativas de gestión. La cantidad de residuos dirigidos a plantas de triaje y compostaje se ha situado en el 32 % en 2004. La combustión con recuperación de energía es una alternativa creciente, que supone ya el 7 % del tratamiento aplicado (Figura 4.4) [*www.mma.es*].



**Figura 4.4.** Gestión de residuos urbanos en 2004.

Como consecuencia inevitable de la existencia de vertederos, tiene lugar la generación de lixiviados ya que los residuos almacenados en los vertederos se descomponen a través de una serie de procesos físico-químicos y biológicos. Durante este proceso de descomposición, se forma un efluente líquido debido a la percolación del agua de lluvia a través del lecho de residuos, que disuelve los diferentes componentes que constituyen los residuos sólidos allí depositados. De esta manera se genera un residuo acuoso denominado lixiviado contaminado con una elevada carga de materia orgánica, metales pesados, nitrógeno amoniacal y/o sales inorgánicas, con un intenso color negro/marrón, un desagradable olor y elevada toxicidad.

Las características físico-químicas de un lixiviado dependen altamente de una serie de factores tales como la naturaleza y la cantidad de los residuos almacenados, la

antigüedad y forma de explotación del vertedero, la climatología del lugar o la época del año considerada [El-Fadel et al., 2002]. Su composición es bastante compleja y variable, pudiendo ser sus componentes clasificados en cuatro grandes categorías: materia orgánica disuelta (expresada en forma de parámetros generales como DQO o COT), componentes inorgánicos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{N-NH}_3$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), metales pesados (Fe, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn) y compuestos xenobióticos (PAHs, AOX o fenoles) [Christensen et al. 2001; Kjeldsen et al., 2002]. La Tabla 4.1 muestra la composición típica de los diferentes tipos de lixiviado en función de la edad del vertedero [Alvarez-Vazquez et al., 2004; Kurniawan et al., 2005].

**Tabla 4.1.** Caracterización de los diferentes tipos de lixiviado.

Parámetro	Tipo de lixiviado		
	Joven	Intermedio	Estable
Edad del vertedero (años)	< 1	1 – 5	> 5
pH	< 6,5	6,5 – 7,5	> 7,5
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,6 – 1	0,3 – 0,6	0 – 0,3
DQO (g/L)	> 15	5 – 15	< 5
N-NH <sub>3</sub> (mg/L)	< 400	<i>nd</i>	> 400
Metales pesados (mg/L)	> 2	< 2	< 2

La Directiva europea 1999/31/EC define lixiviado como “*cualquier líquido que percole a través de los residuos y que sea emitido o esté contenido en un vertedero*”. Esta Directiva establece los requisitos que se deben cumplir en materia de diseño y operación de vertederos, así como la recogida de los lixiviados generados y su apropiado tratamiento antes de ser vertidos al medio ambiente. Por lo tanto, los lixiviados de vertedero deben ser gestionados y tratados de una forma adecuada, para evitar la contaminación de las aguas superficiales y/o subterráneas receptoras de este efluente, lo cual provocaría serios problemas en el medio ambiente y en la salud pública. Además, se debe tener en cuenta que un vertedero puede continuar produciendo lixiviado hasta 50 años después de su clausura y cese de las actividades [Kurniawan et al., 2005].

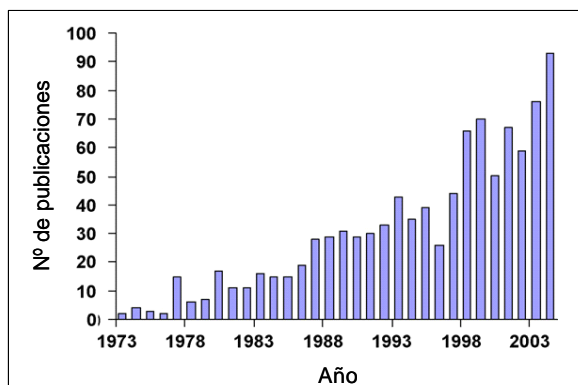
En los últimos años, se han desarrollado diferentes tecnologías para cumplir con los cada vez más estrictos límites de descarga establecidos en la legislación, entre las cuales se incluyen tratamientos biológicos, físico-químicos y de oxidación avanzada.

Debido a su fiabilidad, simplicidad y buena relación coste – eficacia, los tratamientos de tipo biológico son los comúnmente usados para la remediación de lixiviados. Sin embargo, cuando se trabaja con lixiviados estabilizados (poco biodegradables), los procesos biológicos pueden no lograr alcanzar las reducciones necesarias de DQO debido al carácter recalcitrante de los compuestos orgánicos presentes en este tipo de efluentes. La actividad biológica también puede ser inhibida por algunos compuestos de carácter tóxico. Por esta razón, la búsqueda de otras tecnologías eficaces para el tratamiento de lixiviados de vertedero se ha intensificado en los últimos años [Kurniawan *et al.*, 2005; Wiszniowski *et al.*, 2006].

Los tratamientos físico-químicos han demostrado su eficacia no solo para la eliminación de las sustancias refractarias del lixiviado maduro, sino también como etapa final de afino tras un proceso biológico. Antes de su descarga, el efluente es sometido a un proceso físico-químico adicional como: precipitación, coagulación – floculación, adsorción con carbón activo, intercambio iónico o filtración con membranas. Los mayores inconvenientes de estas tecnologías son el encarecimiento de costes por el consumo de reactivos y los requerimientos energéticos, y la transferencia de la contaminación de una fase a otra sin solucionar definitivamente el problema medioambiental. Varios autores han revisado la aplicación de este conjunto de procesos al tratamiento de lixiviados de vertedero [Kurniawan *et al.*, 2005; Wiszniowski *et al.*, 2006; Renou *et al.*, 2007].

Los procesos de oxidación avanzada se presentan como una alternativa eficaz para la mineralización de los compuestos orgánicos recalcitrantes en los lixiviados por su elevada capacidad y velocidad de oxidación. Sin embargo, estas técnicas aplicadas a gran escala, generalmente, no son aceptables económicamente. La combinación de los POAs con tratamientos biológicos reduciría los costes considerablemente, pero la compatibilidad de los dos procesos debe de ser probada [Essam *et al.*, 2007].

La Figura 4.5 muestra la evolución del número de publicaciones anuales relacionadas con el tratamiento de lixiviados de vertedero aparecidas en revistas científicas internacionales desde 1973 [Renou *et al.*, 2007].



**Figura 4.5.** Evolución de trabajos publicados a nivel mundial relacionados con el tratamiento de lixiviados de vertedero desde 1973.

#### 4.1.2. ESTADO DEL ARTE DEL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE VERTEDERO RSU MEDIANTE POAs

Los procesos de oxidación avanzada son considerados como unos de los más poderosos tratamientos para degradar los compuestos refractarios que contienen los lixiviados estabilizados. Durante el tratamiento, estos compuestos orgánicos son convertidos por la acción de los radicales hidroxilo en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  o transformados en compuestos menos peligrosos susceptibles de ser eliminados usando tratamientos biológicos.

La aplicación de los procesos de oxidación avanzada al tratamiento de lixiviados de vertedero ha sido recogida en la literatura. De especial interés resultan las detalladas revisiones realizadas en dicha materia por Wang *et al.* (2003) y Kurniawan *et al.* (2006). Centrando nuestra atención en los procesos Fenton y foto-Fenton, Deng y Englehardt (2006) han publicado una revisión relativa al tratamiento de lixiviados mediante el proceso Fenton. La Tabla 4.2 recoge algunos de los trabajos más destacados publicados recientemente sobre la aplicación de estos procesos a la depuración de lixiviados.

Tabla 4.2. Trabajos de tratamiento de lixiviados de vertedero mediante UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton y foto-Fenton.

Referencia	POA	Características del lixiviado	Condiciones de operación óptimas	Reducción DQO	Otros resultados destacados
Barnes et al. (2007)	Fenton	Jiangsu (China) DQO = 4113 – 9257 mg/L DBO <sub>5</sub> = 1440 – 3192 mg/L N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 2132 - 2388 mg/L	pH = 4,0, t = 30 min H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 3500 mg/L Fe <sup>2+</sup> = 437,5 mg/L	76 %	Comparación con precipitación de estruvita. Influencia del pH y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>
Calli et al. (2005)	Fenton	Estambul (Turquía) DQO = 20700 mg/L DBO <sub>5</sub> = 12200 mg/L N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 2330 mg/L	pH < 4,0, t = 3 h H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2000 mg/L Fe <sup>2+</sup> = 1000 mg/L	85 %	Post-tratamiento (tras biológico, COD = 2000 mg/L)
Deng (2007)	Fenton	Florida (EEUU) DQO = 1100 – 1300 mg/L DBO <sub>5</sub> /DQO = 0,05 N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 300 mg/L	pH = 3,0, t = 120 min H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 3,0 (molar)	61 %	Influencia del pH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> y modo de alimentación. Papel de la coagulación.
Di Iaconi et al. (2006)	Fenton	Apulia (Italia) DQO = 23000 mg/L N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 3190 mg/L	pH = 3,0, t = 150 min DQO <sub>0</sub> = 4500 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 5000 mg/L Fe <sup>2+</sup> = 15000 mg/L	85 %	Combinación con proceso biológico

**Tabla 4.2.** (continuación) Trabajos de tratamiento de lixiviados de vertedero mediante UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton y foto-Fenton.

Referencia	POA	Características del lixiviado	Condiciones de operación óptimas	Reducción DQO	Otros resultados destacados
Koh et al. (2004)	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Alemania pre-tratamiento biológico DQO = 920 mg/L DBO <sub>5</sub> = 4,5 mg/L	pH = 4,0, t = 8 h H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1000 mg/L 7 UV LP 0,30 w 254 nm UV MP 1,0 kW	64 % (LPUV) 58 % (MPUV)	Combinación con proceso biológico y ensayos de toxicidad. Reactor con recirculación
Lopes de Morais y Zamora (2005)	Foto-Fenton	Curitiba (Brasil) DQO = 5200 ± 27 mg/L DBO <sub>5</sub> = 720 ± 81 mg/L N-Kjeldahl = 1114 ± 42 mg/L	pH = 2,8, t = 60 min H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2000 mg/L Fe <sup>2+</sup> = 10 mg/L UV MP 125 w 3,2 × 10 <sup>-3</sup> einstein L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	57 %	Diseño factorial de experimentos y cambios en la biodegradabilidad
Lopez et al. (2004)	Fenton	Italia DQO = 10540 mg/L DBO <sub>5</sub> = 2300 mg/L N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 5210 mg/L	pH = 3,0, t = 2 h H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 10000 mg/L Fe <sup>2+</sup> = 830 mg/L	60 %	Ácidos orgánicos como productos finales y mejora de la biodegradabilidad
Pala y Erden (2004)	Fenton	Izmir (Turquia) DQO = 20800 mg/L	pH = 3,0, t = 30 min H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2500 mg/L Fe <sup>2+</sup> = 500 mg/L	79 %	Combinación con adsorción en carbón activo

Tabla 4.2. (continuación) Trabajos de tratamiento de lixiviados de vertedero mediante UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton y foto-Fenton.

Referencia	POA	Características del lixiviado	Condiciones de operación óptimas	Reducción DQO	Otros resultados destacados
Rivas et al. (2004)	Fenton	Badajoz (España) DQO = 7400 – 8800 mg/L DBO <sub>5</sub> = 475 ± 25 mg/L N-Kjeldahl = 99,5 ± 5 mg/L	pH = 3,5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1,0 M Fe <sup>3+</sup> = 0,02 M	> 90 % (tras neutralización)	Etapas previas de acidificación y precipitación con Fe <sup>3+</sup>
Shu et al. (2006)	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Shalu (Taiwan) DQO = 3750 mg/L	t = 300 min H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 232,7 M 4 UV LP 36 w 254 nm	65 %	Influencia de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV, DQO <sub>0</sub>
Tengrui et al. (2007)	Fenton	Chongqing (China) DQO = 1500 - 2500 mg/L DBO <sub>5</sub> = 50 - 100 mg/L N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 1100 mg/L	pH = 3,0, t = 90 min H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 2,5 (molar)	75 %	Influencia del pH, t, T, Fe <sup>2+</sup> y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Zhang et al. (2005)	Fenton	Delaware (EEUU) DQO = 8298 – 8894 mg/L COT = 2040 – 2207 mg/L	pH = 2–3, t = 30 min H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 1,5 (molar)	61 % (DQO <sub>exp,0</sub> = 1000 mg/L)	Influencia del pH, Fe <sup>2+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> , T y modo de alimentación
Zhang et al. (2006)	Fenton	Delaware (EEUU) DQO = 8298 – 8894 mg/L	pH = 2,5, T = 25 °C HRT = 60 min H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 3,0 (molar)	89 % (DQO <sub>exp,0</sub> = 1000 mg/L)	Funcionamiento en continuo. Influencia del pH, T, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> , DQO <sub>0</sub>



### **4.1.3. OBJETO Y ALCANCE DEL TRABAJO**

Uno de los principales problemas ambientales relacionados con los vertederos controlados de residuos urbanos es la generación de lixiviados altamente contaminados. Como se ha presentado a lo largo de esta introducción, la correcta gestión de los lixiviados generados en los vertederos municipales de residuos sólidos es de gran importancia para evitar la contaminación de las aguas y los graves problemas medioambientales que supondría su descarga directa al medio.

El interés de la aplicación de los procesos de oxidación avanzada a este tipo de efluentes radica en su capacidad para la eliminación de compuestos orgánicos no biodegradables (mineralización hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) o su transformación en compuestos más sencillos y susceptibles de ser tratados por medio de procesos biológicos (mejora de la biodegradabilidad). También permiten reducir la toxicidad y eliminar el color.

Por lo tanto, este estudio pretende evaluar el potencial de ciertos procesos de oxidación avanzada, como alternativa o complemento a los tratamientos biológicos convencionales, para su aplicación al tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU. El objeto de este capítulo del trabajo es estudiar la eliminación de la materia orgánica o su transformación en compuestos más biodegradables, estableciendo el tipo de POA más favorable y las mejores condiciones de operación para cada caso.

Para ello se comenzará realizando un análisis de la influencia de las principales variables que intervienen en este tipo de tratamientos, a partir de cuyas conclusiones se determinará la combinación más adecuada para, posteriormente, establecer las mejores condiciones de operación y la eficacia final del mismo en la reducción de distintos parámetros como la DQO o el color. A continuación, se estudiará la viabilidad del tratamiento en continuo y a escala de planta piloto mediante el análisis de un proceso integrado formado por una etapa de oxidación Fenton seguida de otra etapa de ultrafiltración con membranas sumergidas.

Para llevar a cabo los experimentos requeridos, se pondrán en funcionamiento las instalaciones experimentales necesarias, incluido el diseño y montaje de la planta piloto, y será necesario desarrollar también las técnicas de análisis para la caracterización del lixiviado y el seguimiento de los parámetros a lo largo de los diferentes experimentos.

## **4.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En este apartado se presenta el método experimental para la realización de los experimentos correspondientes al tratamiento de lixiviados de vertedero mediante procesos de oxidación avanzada. Se recogen las características de los reactivos químicos usados en la sección 4.2.1 y la caracterización de los lixiviados utilizados en la sección 4.2.2, mientras que la descripción de los elementos que forman el sistema experimental utilizado y los procedimientos para llevar a cabo los experimentos, tanto a escala de laboratorio como en planta piloto, son descritos en la sección 4.2.3. Finalmente, los métodos analíticos empleados en este trabajo se describen en la sección 4.2.4.

### **4.2.1. REACTIVOS**

La Tabla 4.3 recoge las principales características de los reactivos y sustancias químicas utilizadas en la realización de los experimentos. Las correspondientes fichas de seguridad pueden ser consultadas a través de las páginas web de los suministradores. Todas las disoluciones necesarias se prepararon con agua desionizada ultrapura obtenida en un equipo *Milli-Q Plus* de la marca *Millipore*.

Tabla 4.3. Lista de reactivos químicos.

Compuesto	Fórmula	Suministrador	Estado	Pureza	Empleo
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	Merck	L	100 %	Patrón IC
Ácido bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Panreac	S	Analítico	Medida N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Ácido clorhídrico	HCl	Merck	L	0,1 N	Medida N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Ácido fórmico	HCOOH	Panreac	L	98 %	Patrón IC
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Panreac	L	85 %	Medida COT
Ácido oxálico	(COOH) <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	Panreac	S	Analítico	Patrón IC
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Panreac	L	95 – 98 %	Etapa de acidificación Medida COT Valoración iodométrica
Almidón	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	Panreac	L	1 %	Valoración iodométrica
Carbonato sódico	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck	S	Analítico	Eliminación exceso H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Dicromato potásico	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Panreac	L	0,04 M	Fase móvil IC
Etilenglicol	CH <sub>2</sub> OH CH <sub>2</sub> OH	Merck	L	99 %	Medida DQO
Hidrógeno sulfito sódico	NaHSO <sub>3</sub>	Panreac	L	40 % p/v	Equipo de refrigeración
Hidrogenofalato potásico	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOK)(COOH)	Nacalai Tesque	S	Analítico	Patrones DQO y COT

(L = líquido, S = sólido)

Tabla 4.3. (continuación) Lista de reactivos químicos.

Compuesto	Fórmula	Suministrador	Estado	Pureza	Empleo
Hidróxido cálcico	Ca(OH) <sub>2</sub>	Calcinor, S.A.	S	Analítico	Etapas de neutralización
Indicador mixto	Rojo de metilo + Azul de metileno	Panreac	L	Indicador	Medida N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Indicador mixto	Rojo de metilo + Azul de metileno	Panreac	L	Indicador	Medida N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Ioduro potásico	KI	Panreac	S	Analítico	Valoración iodométrica
Molibdato amónico	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Panreac	S	Analítico	Valoración iodométrica
Patrones conductividad	FeSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH = 0), H <sub>2</sub> O	Crison	L	12,88 µS/cm	Medida conductividad
Patrones hierro y cobre	Fe / Cu	Merck	L	1000 mg/L	Patrones absorción atómica
Patrones IC aniones inorgánicos	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Merck	L	1000 mg/L	Patrones IC
Patrones pH		Crison	L	pH = 4,0 y 7,0	Medida pH
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Solvay Interrox, S.A.	L	35 % p/p	Agente oxidante
Sulfato de cobre	CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	Panreac	S	Analítico	Catalizador Fenton-like
Sulfato de hierro	FeSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	Panreac	S	Analítico	Catalizador Fenton
Sulfato de plata en ácido sulfúrico	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Panreac	L	10 g/L	Medida DQO

(L = líquido, S = sólido)

#### **4.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS LIXIVIADOS DE VERTEDERO**

Los lixiviados empleados en este trabajo proceden del vertedero municipal de residuos sólidos urbanos (RSU) de Meruelo, situado en la zona nororiental de la Comunidad Autónoma de Cantabria.

El vertedero posee un área superficial de, aproximadamente, 40000 m<sup>2</sup>, siendo su volumen total de 430000 m<sup>3</sup>. La generación media de residuos por habitante y día en Cantabria se situó en los 1,28 kg en el año 2005; recibándose diariamente en el vertedero unas 800 toneladas de RSU.

El sistema de captación y conducción de lixiviados existente en el vertedero está formado por una red de tuberías de drenaje, en forma de espina de pez, situada sobre el fondo impermeable del vertedero. Atendiendo a la climatología y la época del año, el vertedero genera entre 500 y 800 m<sup>3</sup> de lixiviado al día. El lixiviado es conducido a balsas de almacenamiento donde es recogido antes de su entrada al sistema de tratamiento. Actualmente, la línea de tratamiento de lixiviados instalada en el vertedero se basa en la aplicación de un proceso biológico de nitrificación – desnitrificación, previamente a su vertido en la red municipal de colectores para el saneamiento de agua.

Las muestras de lixiviado bruto se tomaron directamente de las balsas de almacenamiento del vertedero entre los meses de mayo de 2005 y marzo de 2007. Se emplearon bidones de 25 litros para el transporte al laboratorio y el almacenamiento de los lixiviados. Cada ocasión en que se efectuó una nueva toma de muestra, se analizaron nuevamente las características físico-químicas del lixiviado. La Tabla 4.4 recoge la caracterización de las diferentes tomas realizadas periódicamente a lo largo del tiempo de duración del estudio.

El lixiviado se caracterizó principalmente por su baja biodegradabilidad (expresada como la relación DBO/DQO) y su intenso color marrón-negro. También destacó su concentración en amoníaco y en cloruros.

**Tabla 4.4.** Caracterización físico-química de los lixiviados.

PARÁMETRO	LIXIVIADO BRUTO				
	20-may-05	26-jul-05	28-nov-05	19-ene-07	28-mar-07
<b>Parámetros generales</b>					
pH	7,98	8,35	7,49	7,96	7,99
Conductividad (mS/cm)	9,11	12,77	10,43	19,53	13,13
Sólidos totales en suspensión (mg/L)	790	317	366	166	170
<b>Parámetros de contenido orgánico</b>					
COT (mg/L)	1921	2782	1658	1010	630
DQO (mg/L)	3090	4434	3947	3659	2232
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	420	640	1500	1000	600
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,14	0,14	0,38	0,27	0,27
<b>Iones inorgánicos</b>					
Fluoruros (mg/L)	1,6	16	31	< ld	0
Cloruros (mg/L)	1836	3235	1114	2124	1207
Nitritos (mg/L)	0	0	0	0	0
Nitratos (mg/L)	0	0	0	< ld	5
Fosfatos (mg/L)	0	55	0	28	16
Sulfatos (mg/L)	19	39	0	438	184
<b>Amonio (mg/L)</b>	-	2350	900	1773	1045
<b>Metales (mg/L)</b>					
Cromo total	0,3	0,6	-	0,4	-
Plomo	< ld	< ld	-	< ld	-
Niquel	0,1	0,2	-	0,1	-
Estaño	1,1	< ld	-	< ld	-
Hierro	0,4	4,6	-	1,8	-
Sodio	1405	2402	-	1640	-
Potasio	818	1476	-	1005	-
Magnesio	99	88	-	68	-
Calcio	167	108	-	149	-
Manganeso	1,9	1,2	-	1,2	-
Silicio	12	12	-	-	-
Zinc	0,05	0,15	-	0,08	-

(ld = límite de detección)

### **4.2.3. SISTEMA y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Se llevó a cabo el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU en dos fases: i) a escala de laboratorio y ii) en planta piloto. A continuación se describen los sistemas experimentales usados y los procedimientos seguidos en la realización de los experimentos para ambos casos.

#### **4.2.3.1. Experimentos a escala de laboratorio**

El sistema experimental empleado para llevar a cabo los experimentos fotoquímicos en el laboratorio se describió anteriormente en la sección 3.2.2 de esta memoria, formado básicamente por un reactor equipado con una lámpara de radiación UV, un agitador magnético y un equipo de refrigeración.

Para la realización de los experimentos que no requerían el uso de radiación ultravioleta, bien se empleó este mismo sistema sin encender la lámpara de radiación o simplemente se necesitó de un vaso de precipitados de 1 L colocado sobre una placa agitadora para asegurar un medio homogéneo durante la reacción.

El procedimiento experimental constaba de las siguientes etapas:

#### 1. – Filtración

En caso necesario, y con el fin de eliminar partículas sólidas y sólidos en suspensión y evitar así su posible interferencia en la transmisión de la radiación, se filtró el lixiviado usando un filtro a presión con un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

#### 2. – Acidificación

Se empleó ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  95-98 %) para ajustar el pH inicial a un valor comprendido entre 3 y 3,5. Se seleccionaron estos valores porque es bien conocido que las reacciones de oxidación tipo Fenton son más eficaces en medio ácido [Bigda, 1995; Kurniawan et al., 2006].



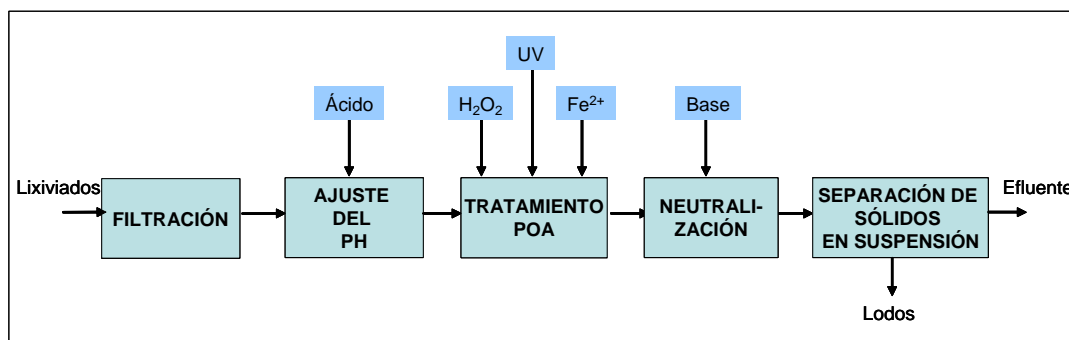
3. – Reacción de oxidación avanzada

Se dosificaron las cantidades necesarias de los reactivos al lixiviado ácido en función de las condiciones de operación del experimento a desarrollar, se encendió la lámpara UV, en caso de tratarse de un tratamiento fotoquímico, y se comenzó a contar el tiempo de reacción. A determinados intervalos de tiempo, se extrajeron muestras del reactor (10 mL) que se conservaron en nevera para su posterior análisis.

4. – Neutralización y decantación

Se ajustó el pH del efluente del reactor hasta un valor comprendido entre 7 y 8 utilizando sosa concentrada (NaOH 32 %), con el fin de provocar la precipitación del catalizador metálico añadido en el proceso de oxidación. Se dejó decantar y se tomó una muestra del líquido sobrenadante para su posterior análisis.

La Figura 4.6 muestra un esquema de las etapas del procedimiento experimental empleado en el laboratorio para el tratamiento de lixiviados de vertedero mediante diferentes sistemas de oxidación avanzada.

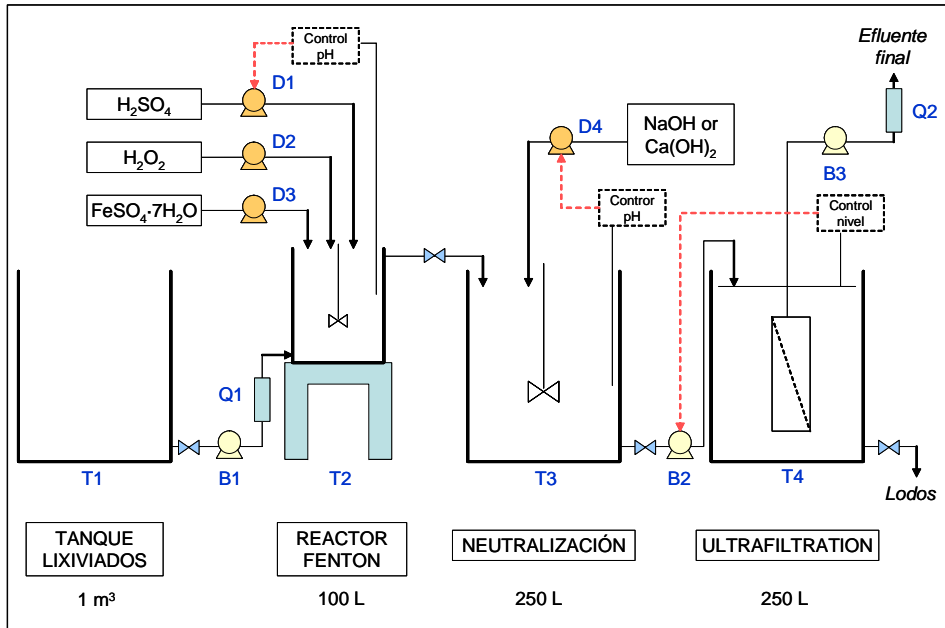


**Figura 4.6.** Esquema del procedimiento experimental de laboratorio.

**4.2.3.2. Experimentos en planta piloto**

En la segunda fase de la experimentación, se procedió al diseño, montaje y puesta en marcha de una planta piloto para el tratamiento *in-situ* de los lixiviados originados en el vertedero. La planta piloto se diseñó para una capacidad máxima de tratamiento de 50 L/h y en ella, se combinaron el proceso Fenton de oxidación con la ultrafiltración mediante membranas sumergidas.

La planta piloto empleada para llevar a cabo estos experimentos, que se muestra en las Figuras 4.7 y 4.8, está formada por: dos tanques de 1 m<sup>3</sup> para el almacenamiento de la alimentación y el efluente de salida, un primer tanque agitado para la reacción Fenton, un segundo tanque agitado para la etapa de neutralización, y una etapa final de ultrafiltración con membranas sumergidas.



**Figura 4.7.** Esquema de la planta piloto para el tratamiento de lixiviados.



**Figura 4.8.** Planta piloto empleada en el tratamiento de lixiviados.

A continuación se describen las características de cada uno de los elementos que configuran la planta piloto:

➤ Tanques de 1 m<sup>3</sup>

Se utilizaron tanques con cuerpo fabricado en polietileno de alta densidad y alto peso molecular con estabilizante ultravioleta, reforzado con jaula de tubo de acero galvanizado. Poseen una boca de carga en la parte superior y una válvula de salida inferior de 2" con tapón autoprecintable. Colocados sobre palet de madera para facilitar su transporte. Sus dimensiones son: 1200 mm longitud × 1000 mm ancho × 1550 mm alto.

Estos tanques se emplearon como depósitos de almacenamiento de la corriente de alimentación a la planta (*T1*) y del efluente final de salida.

➤ Tanques agitados

Se emplearon dos tanques *Dosapack* de la marca *Milton Roy Iberica* fabricados en polietileno de alta densidad en color amarillo, uno de 130 L de capacidad (720 mm altura × 560 mm diámetro) para la reacción Fenton (*T2*) y otro de 280 L (930 mm altura × 670 mm diámetro), para la etapa de neutralización (*T3*), que se muestran en la Figura 4.9. Ambos depósitos están graduados en relieve en su parte exterior, y poseen una amplia boca de carga en la parte superior y una válvula de descarga en la parte inferior. Los tanques están equipados con un agitador eléctrico *VLA 2730 P* de *Milton Roy Iberica* con accionamiento directo y velocidad de giro de 1000 rpm, soportado sobre una bancada metálica fijada sobre la parte superior del tanque. Estos agitadores tienen las siguientes necesidades de alimentación eléctrica: 230/400 V, 50 Hz, IP 55, y una potencia de 0,37 kW.



**Figura 4.9.** Tanques agitados.

➤ Controladores de pH

El control del pH tuvo lugar mediante el empleo de bombas dosificadoras electromagnéticas de membrana *Dositec pH* de la marca *ITC* con regulación automática del pH a través de un relé on/off (*D1* y *D4*). Dichas bombas proporcionan un caudal nominal de 2 L/h y tienen una presión máxima de trabajo de 10 bar. El cuerpo de las bombas es de polipropileno reforzado con fibra de vidrio. Los requisitos de alimentación eléctrica son: 230 V, 50/60 Hz, IP 65.

➤ Bomba de carga de lixiviados

Para la alimentación de lixiviado al reactor, se empleó una bomba de diafragma *Prominent Vario C* con rango de caudal regulable comprendido entre 8 y 75 L/h, y con una presión máxima de trabajo entre 4 y 10 bar (*B1*).

➤ Bomba dosificadora para el peróxido de hidrógeno

La dosificación de  $H_2O_2$  se realizó mediante una bomba dosificadora magnética *Prominent Beta* modelo *BT4a* con caudal regulable entre 0,74 y 32 L/h en función de la longitud y la frecuencia de la carrera (*D2*).

➤ Bomba dosificadora para el sulfato de hierro

La adición del hierro al reactor se realizó con una bomba dosificadora *Hanna* modelo *BL* con caudal ajustable entre 0 y 5 L/h (*D3*).

➤ Bomba de carga de la etapa de ultrafiltración

Se utilizó una bomba peristáltica modelo *AMP-13B* de *ITC* con un caudal nominal de 92 L/h y una presión máxima de trabajo de 8 bar, equipada con un motor trifásico con los siguientes requerimientos eléctricos: 230/400 V, 50/60 Hz, IP 55 (*B2*). La regulación de la cantidad inyectada se realizó por medio de un variador de frecuencia que es accionado a través del sistema de control de nivel compuesto por dos sondas colocadas a diferentes alturas que ponen en marcha (nivel bajo) y paran (nivel alto) la bomba para el llenado del depósito.

➤ Unidad de ultrafiltración con membranas sumergidas

Se empleó la unidad automatizada de ultrafiltración *ZeeWeed-10* de *Zenon* que se muestra en la Figura 4.10. El sistema está montado sobre una bancada de acero inoxidable y requiere un espacio de aproximadamente  $1\text{ m} \times 0,9\text{ m} \times 1,8\text{ m}$ . Los principales elementos son: el tanque de proceso (*T4*), el panel de control, la bomba de perneado, la bomba peristáltica y la soplante. La unidad está equipada con un módulo de membranas sumergidas con configuración de fibras huecas con flujo de fuera a dentro, un tamaño nominal de poro de 0,04 micras y una superficie total de  $0,93\text{ m}^2$ . Las membranas son continuamente aireadas para remover flóculos o partículas que puedan depositarse en su superficie. Regularmente, la bomba de perneado (*B3*) puede cambiar el sentido del flujo para, igualmente, evitar el ensuciamiento de la membrana.



(a) Unidad de ultrafiltración



(b) Módulo de membranas

**Figura 4.10.** Unidad de ultrafiltración con membranas sumergidas.

➤ Válvulas, rotámetros, tubería y racorería

- Válvulas de bolas de dos vías en polipropileno.
- Medidor de caudal de área variable *Kytola A8PA* con rango de medida de 12 a 108 L/h (*Q1* y *Q2*).
- Tubo de poliamida de diferentes diámetros.
- Elementos varios de racorería para las conexiones necesarias del sistema.

Las etapas de operación en la planta piloto fueron:

1. – Tanque de alimentación

El lixiviado objeto de tratamiento se almacenó en un tanque de 1 m<sup>3</sup> (T1) de capacidad previamente a su entrada en la planta piloto. Este tanque funcionó como depósito de almacenamiento de la alimentación y como decantador.

2. – Reacción Fenton

*Operación en discontinuo*

El reactor (T2) se cargó con 100 L de lixiviado procedentes del tanque de alimentación (T1) mediante una bomba eléctrica de mano para trasvases y el pH se ajustó mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado hasta alcanzar un valor igual a 3. Se conectó la agitación, y a continuación, se procedió a la dosificación de los reactivos de acuerdo a las condiciones de operación deseadas. En primer lugar, se añadió el sulfato de hierro en forma sólida, y posteriormente, el peróxido de hidrógeno, momento en el cual se comenzó a contar el tiempo de reacción.

*Operación en continuo*

La entrada de lixiviado procedente del tanque de alimentación (T1) y la adición de reactivos (disolución de sulfato de hierro de 100 g/L y peróxido de hidrógeno al 35 %) en el reactor tuvo lugar de manera continua, al caudal deseado, mediante el empleo de bombas dosificadoras (B1, D2 y D3). La salida del efluente del reactor se realizó mediante un rebosadero, y circuló por diferencia de alturas hasta el siguiente tanque. El pH del reactor se mantuvo en un valor igual a 3 mediante el uso de un controlador (D1) que realizó la adición de ácido sulfúrico concentrado. El tanque permaneció agitado en todo momento.

3. – Neutralización

Tras la reacción Fenton, se procedió a la neutralización del efluente de salida del reactor hasta un pH igual a 7. La carga del tanque de neutralización (T3) fue, bien por lotes, cuando la reacción Fenton se llevó a cabo en discontinuo, o bien de manera continua. El incremento del pH se consiguió mediante la adición de NaOH al 32 % o de una disolución de 40 g/L Ca(OH)<sub>2</sub> con ayuda de una bomba controladora del pH (D4). El tanque permaneció agitado en todo momento.

4. – Ultrafiltración con membranas sumergidas

Finalmente, el efluente del reactor Fenton una vez neutralizado se filtró empleando una unidad de ultrafiltración con membranas sumergidas (*T4*). El permeado se almacenó en un tanque de salida de 1 m<sup>3</sup>. La carga del tanque de ultrafiltración se realizó desde el tanque de neutralización con una bomba (*B2*) accionada a través de un controlador de nivel instalado en el mismo tanque de ultrafiltración que aseguró un nivel de líquido suficiente en el tanque para, en todo momento, cubrir por completo las membranas.

La operación de puesta en marcha de la planta piloto para efectuar un nuevo experimento comprendió los siguientes pasos:

- La comprobación de los niveles de reactivos disponibles en sus correspondientes depósitos y la puesta en marcha de la agitación en los depósitos de las disoluciones de cal y de hierro.
- El encendido de los agitadores en los tanques de reacción Fenton y neutralización.
- La colocación del módulo sumergido de fibras huecas en la unidad de ultrafiltración (se guardaba el módulo en una disolución acuosa de hipoclorito sódico para su conservación cuando no estaba siendo utilizado de forma continua) y el encendido de la unidad.
- La apertura de válvulas.
- La puesta en marcha de los controladores de pH y de las bombas dosificadoras de reactivos, de carga de lixiviado en el reactor y de trasvase entre las etapas de neutralización y ultrafiltración para obtener los caudales deseados.

Para la parada de la planta se efectuaron los mismos pasos pero en orden inverso.

#### 4.2.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS

En este apartado se describen el conjunto de técnicas analíticas empleadas en este trabajo. En el desarrollo de los métodos de análisis se tuvo en cuenta la información recogida en la literatura de los trabajos de procesos de oxidación avanzada de contaminantes orgánicos y, especialmente, de su aplicación al tratamiento de lixiviados de vertedero.

El conjunto de técnicas analíticas empleadas incluye:

- La medida de parámetros globales como el pH, la conductividad o el color.
- La cuantificación del contenido en materia orgánica mediante el análisis de parámetros como la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda biológica de oxígeno (DBO) o el carbono orgánico total (COT).
- La concentración de aniones inorgánicos mediante cromatografía iónica (IC).
- Métodos específicos para la determinación de las concentraciones de peróxido de hidrógeno, nitrógeno amoniacal, sólidos totales en suspensión y metales, como el hierro y el cobre.

##### 4.2.4.1. Análisis de la demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) de un agua puede considerarse como la cantidad de oxígeno consumida en la oxidación química total de los constituyentes orgánicos para transformarse en productos finales inorgánicos. El valor de DQO depende, por lo tanto, de la composición del agua estudiada. La concentración de DQO es utilizada como un parámetro global para indicar el contenido en materia orgánica de un agua [UNE-EN 77004:2002].

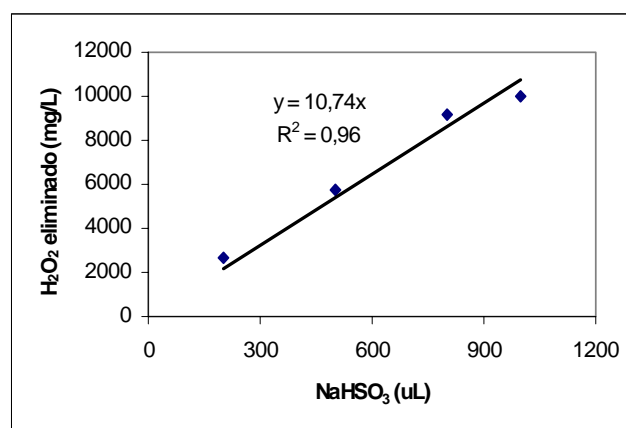
Los valores de DQO se midieron mediante el método estándar de oxidación con dicromato potásico en reflujo cerrado y posterior determinación colorimétrica del  $\text{Cr}^{3+}$  formado, empleando un espectrofotómetro *Spectroquant NOVA 400* de la marca *Merck*. El procedimiento de análisis seguido se describe en la norma 5220 D del *Standard Methods* [APHA, 2005].



Se emplearon cubetas cilíndricas de vidrio (16 mm diámetro × 100 mm longitud) provistas de un tapón roscado. A cada cubeta se añadió dicromato potásico en medio ácido junto con sulfato de plata, que funciona como catalizador, y sulfato de mercurio, que se emplea para complejar los iones cloruro (en este caso, válido hasta los 2000 mg/L Cl<sup>-</sup>) u otros aniones inorgánicos que pudieran estar presentes en las muestras y evitar, de esta manera, interferencias en la medida.

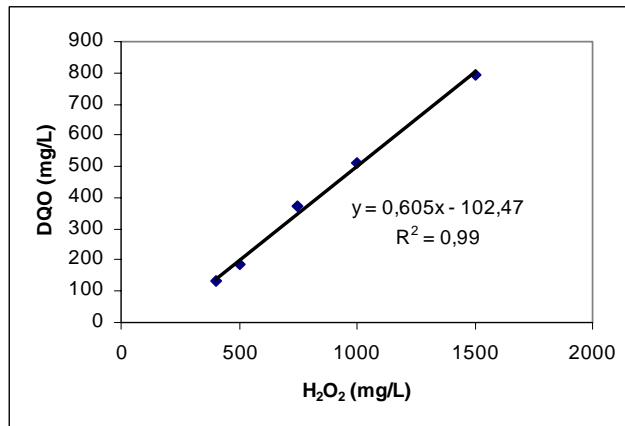
El peróxido de hidrógeno interfiere en la medida de DQO. Para evitar esta interferencia, se emplearon dos técnicas:

- Se añadió, en el mismo momento en que se toma la muestra, la cantidad necesaria de bisulfito sódico (NaHSO<sub>3</sub>) para destruir el peróxido de hidrógeno residual. Para esto, se realizó un calibrado que relacionaba la cantidad de bisulfito añadida con la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eliminada (Figura 4.11).



**Figura 4.11.** Volumen de bisulfito necesario para eliminar una determinada concentración de peróxido de hidrógeno.

- Conociendo la concentración de peróxido de hidrógeno presente en la muestra, se restó al valor de DQO medido experimentalmente, el valor correspondiente a dicha concentración de peróxido residual. Para esto, se realizó un calibrado que relacionaba la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con su DQO (Figura 4.12).

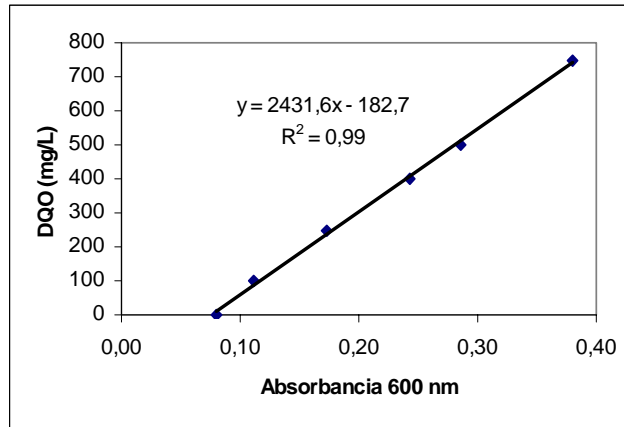


**Figura 4.12.** Valor de DQO de una determinada concentración de peróxido de hidrógeno.

El procedimiento de medida es el siguiente:

1. – Se añaden 1,5 mL de  $K_2Cr_2O_7$  0,04 mol/L (*reactivo A*) y 3,5 mL de  $Ag_2SO_4$  10 g/L en ácido sulfúrico con 80 g/L  $Hg_2SO_4$  (*reactivo B*).
2. – A continuación, se añaden 2,5 mL de la muestra en cada cubeta.
3. – Se cierra la cubeta y se agita vigorosamente.
4. – Se realiza la digestión de la muestra durante dos horas en un termo-reactor a 148 °C. Durante este tiempo se produce la oxidación de la materia orgánica y la reducción del  $Cr_2O_7^{2-}$  a  $Cr^{3+}$ , virando la disolución de color naranja a color verde.
5. – Tras la digestión, se dejan enfriar las cubetas hasta temperatura ambiente.
6. – Finalmente, se mide la absorbancia en el espectrofotómetro a la longitud de onda de 600 nm, proporcionando el valor de DQO a partir del  $Cr^{3+}$  producido.

La conversión de absorbancia a concentración de DQO se realizó mediante un calibrado previo llevado a cabo empleando muestras patrón de hidrogenofalato potásico en agua con valores de DQO comprendidos entre 100 y 750 mg/L (Figura 4.13).



**Figura 4.13.** Calibrado para la determinación colorimétrica de la DQO.

La Tabla 4.5 muestra las características de los dos reactivos empleados en la determinación de la DQO.

**Tabla 4.5.** Reactivos empleados en la determinación de la DQO.

Reactivo	Compuesto	Función	Cantidad
<i>Reactivo 1</i>	Dicromato potásico ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0,04 mol/L	Oxidante	1,5 mL
<i>Reactivo 2</i>	Sulfato de plata ( $Ag_2SO_4$ ) en ácido sulfúrico con 80 g/L de sulfato de mercurio (II)	Catalizador	3,5 mL

La Figura 4.14 muestra una fotografía del conjunto de equipos empleados en la determinación de la DQO.



**Figura 4.14.** Equipos para la determinación de la DQO.

#### 4.2.4.2. Análisis del carbono orgánico total (COT)

La determinación del COT se realizó mediante un equipo *Euroglas TOC 1200 Analyzer*. El procedimiento para el análisis del carbono orgánico total (COT) fue descrito anteriormente en el apartado 3.2.4.3 de esta memoria.

#### 4.2.4.3. Análisis de la demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>n</sub>)

Se define la demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>n</sub>) como la concentración másica de oxígeno disuelto consumida, en condiciones definidas, por la oxidación bioquímica de las materias orgánicas y/o inorgánicas en el agua. El parámetro n es el periodo de incubación.

El análisis para la determinación de la demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>n</sub>) se realizó siguiendo las indicaciones de la norma UNE-EN 1899:1998. Los tiempos de incubación especificados en esta norma son de 5 días, en la oscuridad y en un recipiente cerrado, a una temperatura de 20 °C. Se determinó la concentración de oxígeno disuelto antes y después de la incubación con ayuda de los cabezales medidores *Oxitop*<sup>®</sup>. Estos elementos realizan la medida por medio de sensores de presión piezoeléctricos. Esta medida se transformó en miligramos de oxígeno consumido por litro de muestra multiplicando por un factor que depende del volumen de muestra utilizado (Tabla 4.6).

**Tabla 4.6.** Factores de conversión para la determinación de la DBO<sub>5</sub>.

Volumen de muestra (mL)	Rango de DBO <sub>5</sub> (mg/L)	Factor
432	0 - 40	1
365	0 - 80	2
250	0 - 200	5
164	0 - 400	10
97	0 - 800	20
43,5	0 - 2000	50

En la Figura 4.15 se muestra una fotografía del equipo empleado en este trabajo para la determinación de la DBO<sub>5</sub>.



**Figura 4.15.** Equipo para la determinación de la DBO<sub>5</sub>.

#### **4.2.4.4. Método de análisis por cromatografía iónica (IC) de supresión aniónica**

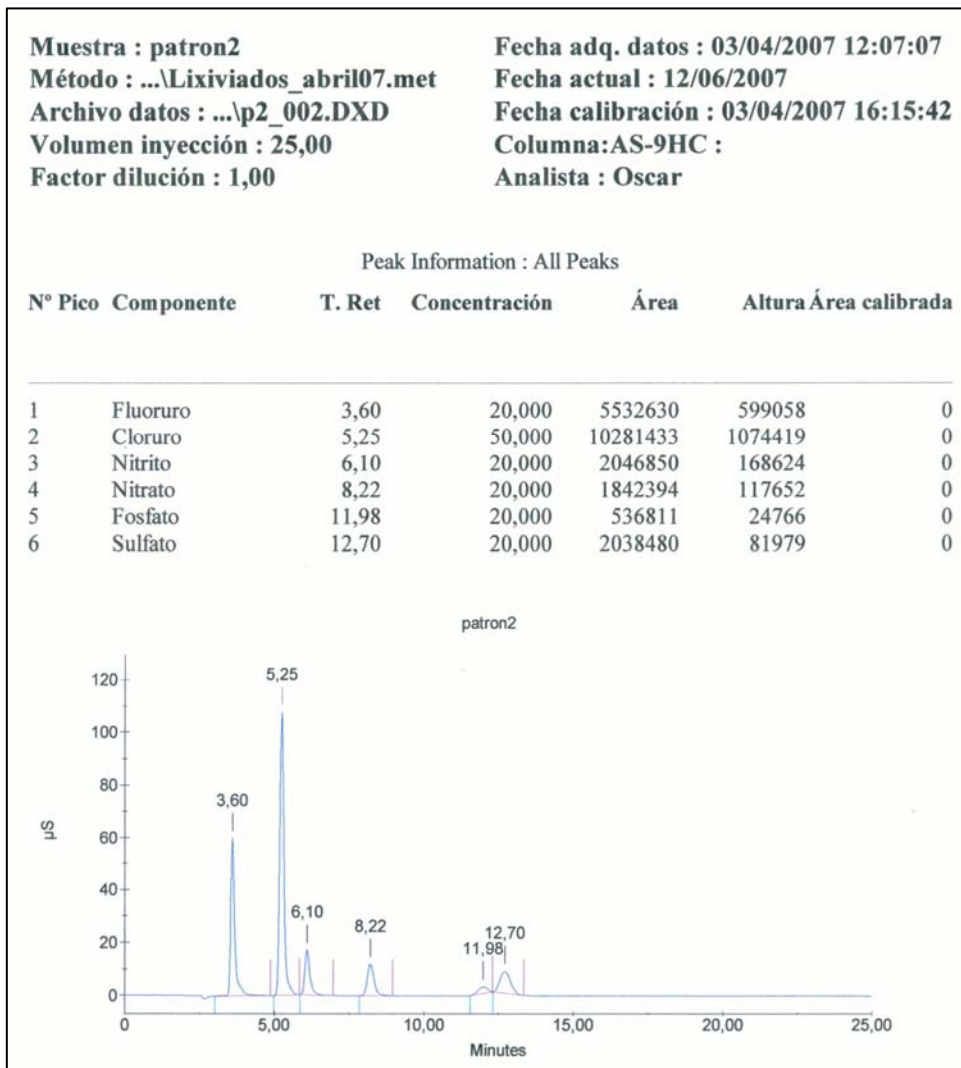
La identificación cuantitativa de los aniones inorgánicos presentes en los lixiviados: principalmente, cloruros, nitratos y sulfatos, así como de los ácidos orgánicos de cadena corta, típicos compuestos finales de oxidación: ácidos acético, fórmico y oxálico, se realizó por cromatografía iónica.

Se empleó un cromatógrafo *Dionex 120 IC*, cuyos elementos y condiciones de funcionamiento fueron recogidos anteriormente en el apartado 3.2.4.2.

En la Tabla 4.7 se muestran las condiciones de identificación y cuantificación para los aniones inorgánicos por IC. En la Figura 4.16 se muestra un cromatograma típico de los citados aniones.

**Tabla 4.7.** Condiciones de cuantificación de aniones inorgánicos por IC.

Compuesto	t <sub>retención</sub> (min)	Rango de detección (mg/L)
Fluoruro (F <sup>-</sup> )	3,58	0 – 20
Cloruro (Cl <sup>-</sup> )	5,25	0 – 200
Nitrito (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	6,08	0 – 20
Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	8,20	0 – 20
Fosfato (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	11,99	0 – 20
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	12,61	0 – 500

**Figura 4.16.** Cromatograma típico de los aniones inorgánicos obtenidos por IC.

#### **4.2.4.5. Determinación del índice de color (CN)**

El color se determinó mediante el procedimiento descrito en la norma UNE-EN ISO 7887:1995 con ayuda de un espectrofotómetro *Spectroquant NOVA 400* de la marca *Merck*. La intensidad de color de una muestra de agua se caracteriza por su grado de absorción de la luz a una longitud de onda determinada y es cuantificada por la medición del coeficiente de absorción.

De acuerdo con esta norma internacional, el color se determinó mediante un espectrofotómetro a tres longitudes de onda distribuidas por el conjunto del espectro visible: 436 nm, 525 nm y 620 nm. Antes de la medición, las muestras se filtraron a 0,45 µm con el fin de evitar interferencias debidas a la presencia de sustancias no disueltas.

A partir de los coeficientes de absorción a estas tres longitudes de onda, se define el parámetro índice de color (CN) (ecuación 4.1) para caracterizar la variación del color del agua con el tiempo de una forma práctica y sencilla [Tizaoui *et al.*, 2006].

$$CN = \frac{ABS_{436}^2 + ABS_{525}^2 + ABS_{620}^2}{ABS_{436} + ABS_{525} + ABS_{620}} \quad (ec\ 4.1)$$

#### **4.2.4.6. Valoración iodométrica del peróxido de hidrógeno**

La determinación de la concentración del peróxido de hidrógeno mediante valoración iodométrica fue descrita en el apartado 3.2.4.5 de esta memoria.

#### **4.2.4.7. Medida de pH**

La medida de pH se realizó con un pH-metro *Crison Basic 20* equipado con electrodo específico, calibrado con dos disoluciones patrón de pH 4 y 7 respectivamente, y sonda de temperatura.

#### **4.2.4.8. Medida de conductividad**

La medida de conductividad se realizó con un conductivímetro *Crison CM 35* equipado con electrodo específico, calibrado con una disolución patrón de 12,88  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

#### **4.2.4.9. Medida de sólidos totales en suspensión (STS)**

La determinación de los sólidos totales en suspensión (STS) se llevó a cabo mediante gravimetría de la fracción retenida en discos de fibra de vidrio de 0,45  $\mu\text{m}$  tras secado en la estufa a 103-105  $^{\circ}\text{C}$  hasta pesada constante, según la norma UNE-EN 872:1996.

#### **4.2.4.10. Análisis de la concentración de hierro y cobre**

El análisis mediante espectrofotometría de absorción atómica proporcionó los valores de concentración de hierro total y cobre en las muestras recogidas durante la experimentación. La medida de  $\text{Fe}^{2+}$ , forma en la cual se encontraba presente el hierro inicialmente, se realizó mediante colorimetría con un espectrofotómetro UV/visible *Spectroquant NOVA 400* de *Merck*. Por diferencia entre la concentración de hierro total y la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  se pudo determinar la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Para la determinación del hierro total y del cobre se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica modelo *3110B* de la marca *Perkin Elmer* mostrado en la Figura 4.17. Este equipo utiliza como fuente de energía para atomizar la muestra una llama generada empleando aire como comburente y acetileno como combustible. El aire fue suministrado a una presión de 4 bares por un compresor y el acetileno, de uso específico para espectrofotometría, se suministró a una presión de 1 bar. Como fuente de emisión externa se empleó una lámpara de cátodo hueco específica para cada metal a determinar.





**Figura 4.17.** Espectrofotómetro de absorción atómica modelo *Perkin Elmer 3110B*.

Este equipo permite programar el procedimiento analítico y el calibrado. Para evitar errores de lectura inicial se programó un tiempo de retardo entre el momento de la aspiración de la muestra y el comienzo del análisis de la misma. También se programó el equipo para que realizara tres lecturas de la concentración de cada muestra, de manera que, el valor final proporcionado fue la concentración media de las tres medidas junto con su desviación.

La concentración de la muestra problema se obtuvo por comparación con los patrones de calibrado introducidos. Se emplearon como patrones una disolución blanco (agua ultrapura), y tres disoluciones patrón con concentraciones de hierro de 1, 2,5 y 5 mg/L y 2, 4 y 5 mg/L para el cobre. Estos patrones se prepararon por dilución de una disolución comercial estándar suministrada con una concentración total de 1000 mg/L. La calibración se realizó en un intervalo lineal. Las condiciones en las que se realizó el análisis se recogen en la Tabla 4.8.

**Tabla 4.8.** Condiciones de análisis en la medida de la concentración de hierro y de cobre mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Parámetro	Medida de hierro	Medida de cobre
Intensidad lámpara (mA)	30	10
$\lambda$ (nm)	248,3	324,8
Slit	0,2	0,7
Rango lineal (mg/L)	0 – 5	0 – 5
Patrón de chequeo (mg/L)	5	4
Caudal de gases (acetileno / aire)	2 / 4 *	2 / 4 *
Color de llama	azul	azul

\* posición del flotador en el rotámetro

El análisis de la concentración de hierro presente exclusivamente como  $\text{Fe}^{2+}$  se basa en que estos iones forman con el compuesto 2,2'-bipiridina un complejo de color rojo que se puede determinar fotométricamente. Para dicho análisis se emplearon kits comerciales de 25 cubetas preparadas específicamente para esta determinación suministrados por *Merck* y con un rango de medida comprendido entre 1 y 50 mg/L de hierro. Bastó con añadir 1 mL de la muestra problema a la cubeta, agitar vigorosamente y esperar 5 minutos a que se completara la reacción. Tras este tiempo, se midió la absorbancia a 522 nm en el espectrofotómetro, obteniendo el resultado directamente en forma de mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  gracias al calibrado interno del equipo para este tipo de test con cubetas comerciales.

#### 4.2.4.11. Análisis de la concentración de nitrógeno amoniacal

El análisis de la concentración de nitrógeno amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ) se realizó de acuerdo al procedimiento indicado en el apartado 4500 del Standard Methods [APHA, 2005]. Se llevó a cabo una destilación en medio alcalino, y posteriormente, la valoración ácido-base del amonio destilado retenido sobre ácido bórico. Se empleó un destilador *Büchi* modelo *K-355* semi-automático para realizar la etapa de destilación (Figura 4.18). La valoración se realizó con ácido clorhídrico 0,1 N y empleando un indicador mixto (rojo de metilo + azul de metileno) que hizo virar la solución de verde (en medio alcalino) a violeta (en medio ácido) en el punto final de la valoración.



**Figura 4.18.** Destilador semi-automático para la determinación del  $\text{N-NH}_4^+$ .

El cálculo de la concentración de  $\text{N-NH}_4^+$  viene indicado por la ecuación 4.2:

$$\text{N - NH}_4^+ (\text{mg/L}) = \left( \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{muestra}}} \right) \cdot \text{PM}_{\text{N}} \cdot 1000 = \left( \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{muestra}}} \right) \cdot 14000 \quad (\text{ec 4.2})$$

donde  $V_{\text{HCl}}$  es el volumen de ácido clorhídrico gastado en la valoración y  $V_{\text{muestra}}$  es el volumen de muestra añadido para realizar el análisis,  $N_{\text{HCl}}$  es la normalidad del ácido clorhídrico empleado y  $\text{PM}_{\text{N}}$  es el peso molecular del nitrógeno.

### **4.3. RESULTADOS DEL ESTUDIO A ESCALA DE LABORATORIO**

Este apartado recoge los resultados obtenidos en el tratamiento de lixiviados de vertedero RSU mediante POAs a escala de laboratorio. La experimentación de laboratorio incluye el planteamiento de un diseño factorial para determinar las variables con una influencia más significativa sobre la eficacia del proceso y seleccionar el tipo de POA más adecuado para realizar este tratamiento. A continuación se estudia detalladamente el efecto de las principales variables en los procesos seleccionados y se determinan las condiciones de operación que dan lugar a una mayor eficacia de tratamiento en cada caso. Finalmente, se compara la eficacia de los diferentes sistemas de oxidación estudiados.

Los resultados descritos en este apartado han dado lugar a la publicación de un artículo en una revista internacional del ámbito de la Ingeniería Química: *Journal of Hazardous Materials*, que se adjunta en esta memoria formando parte del capítulo 7.

#### **4.3.1. ESTUDIO PREVIO DE VIABILIDAD**

##### **4.3.1.1. Planteamiento de experimentos. Selección de variables.**

Se llevó a cabo un análisis preliminar de la influencia de las principales variables de operación en la oxidación avanzada de lixiviados de vertedero RSU aplicando la técnica del diseño factorial de experimentos. Esta metodología de trabajo permite un estudio sistemático de las variables, así como de sus interacciones, discriminando entre aquellas que tengan una mayor influencia en el proceso de oxidación y las que poseen un efecto sobre el resultado final que puede resultar despreciable.

Se seleccionaron cuatro variables de operación relevantes en los procesos de oxidación avanzada: concentración de peróxido de hidrógeno, presencia de hierro como catalizador, adición de cobre como catalizador y empleo de radiación ultravioleta. Bajo la combinación de estas cuatro variables se engloban los POAs basados en el uso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante, los procesos de tipo Fenton que emplean un catalizador de hierro y los procesos de tipo fotoquímico al incluir la radiación UV. Tradicionalmente, el proceso Fenton emplea Fe<sup>2+</sup> como catalizador, pero varios trabajos han mostrado la aparición de compuestos intermedios resistentes a la degradación mediante este proceso de oxidación [Bigda, 1995; Gogate y Pandit, 2004]. Por esta razón, otros metales de transición han surgido como alternativa para lograr velocidades y eficacias de oxidación más elevadas [Neamtu et al., 2003; Shah et al., 2003; Anipsitakis y Dionysiou, 2004]. Esos motivos son los que llevaron a considerar también el empleo de cobre como catalizador en este estudio. De esta manera, a partir de la combinación de las variables seleccionadas, pudo ser investigado un amplio espectro de diferentes tipos de POAs.

Se estudió el efecto de cada una de las variables en dos niveles, tomando como variable de respuesta la reducción alcanzada en la DQO después de 60 minutos de tratamiento a temperatura ambiente. La Tabla 4.9 muestra los valores tomados por las variables en cada nivel.

**Tabla 4.9.** Planteamiento del diseño factorial de experimentos.

Variable	Nivel (-)	Nivel (+)
Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	0	2000
Cu <sup>2+</sup> (mg/L)	0	1000
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	5000	15000
UV	No	Si

El diseño factorial resultante del empleo de estas cuatro variables combinadas en los dos niveles seleccionados dio lugar a un total de 16 experimentos (diseño 2<sup>4</sup>). La Tabla 4.10 recoge la matriz de experimentos resultante del diseño factorial planteado. Además, la investigación se completó con la realización de un experimento empleando únicamente radiación UV para chequear la eficacia de la fotólisis directa.

**Tabla 4.10.** Matriz de experimentos resultante del diseño factorial.

Exp.	POAs	NIVEL DE LA VARIABLE				Reducción DQO (%)
		Fe <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV	
DF0	UV (fotólisis)	-	-	0	+	3
DF1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	-	-	-	2
DF2		-	-	+	-	3
DF3	Fenton –like (Cu <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	-	+	-	-	59
DF4		-	+	+	-	63
DF5	Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	+	-	-	-	57
DF6		+	-	+	-	58
DF7	Fenton-like (Fe <sup>2+</sup> /Cu <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	+	+	-	-	60
DF8		+	+	+	-	69
DF9	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	-	-	+	30
DF10		-	-	+	+	36
DF11	foto-Fenton like (UV/Cu <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	-	+	-	+	66
DF12		-	+	+	+	62
DF13	foto-Fenton (UV/Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	+	-	-	+	59
DF14		+	-	+	+	77
DF15	foto-Fenton like (UV/Fe <sup>2+</sup> /Cu <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	+	+	-	+	70
DF16		+	+	+	+	81

(% reducción de DQO a los 60 minutos de tratamiento)

**4.3.1.2. Presentación de resultados**

La fotólisis directa (experimentos *DF0*) aportó bajos porcentajes de reducción de la DQO, inferiores al 3 %. La razón de esta baja eficacia puede ser debida a la baja transmitancia de la radiación a través del lixiviado debido a su intensa coloración, por la presencia de sólidos en suspensión o por la aparición de precipitados durante la acidificación, que limitan la penetración de la luz en la solución a tratar.

Cuando la oxidación se llevó a cabo utilizando únicamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  (experimentos *DF1* y *DF2*), la reducción de materia orgánica expresada como DQO fue prácticamente inapreciable ( $< 2\%$ ), lo cual reafirmó que el poder oxidante recae sobre los radicales hidroxilo generados durante los procesos de oxidación avanzada y no, como en este caso, sobre el peróxido de hidrógeno por si mismo.

La combinación de la radiación UV con un agente oxidante como el  $\text{H}_2\text{O}_2$  mejoró considerablemente la eficacia del tratamiento en comparación con el uso individual de ambos reactivos. Este hecho se debe a la formación de radicales hidroxilo mediante la degradación fotolítica del peróxido. Tras una hora de tratamiento, se obtuvieron reducciones del 30 % y 36 % de DQO empleando respectivamente 5000 mg/L y 15000 mg/L de peróxido, según las condiciones previamente establecidas en el diseño factorial (experimentos *DF9* y *DF10*).

La aplicación del proceso Fenton, combinación de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , consiguió aumentar estos porcentajes hasta el 57 % trabajando a un pH inicial entre 3,0 y 3,5 con 2000 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  y 5000 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  (experimento *DF5*). El incremento de la dosis de peróxido de hidrógeno no logró mejorar el resultado anterior (experimento *DF6*). Este tipo de procesos se caracteriza por la existencia de una dosis óptima de peróxido de hidrógeno, por encima de la cual el exceso de peróxido actúa como inhibidor de su propia reacción de formación de radicales hidroxilo a través de una serie de reacciones secundarias no deseables [Wadley y Waite, 2004]. Debido a la existencia en el lixiviado de varios tipos de ligandos orgánicos e inorgánicos, pueden formarse una amplia variedad de compuestos complejos del  $\text{Fe}^{3+}$  y “secuestrar” al hierro disponible en la disolución. El  $\text{Fe}^{2+}$  se consumió rápidamente mientras que se regeneró lentamente durante la reacción. El hierro se acumuló en forma de  $\text{Fe}^{3+}$  en el sistema y cuando los iones  $\text{Fe}^{2+}$  se consumieron, la reacción prácticamente se detuvo [Kavitha y Palanivelu et al., 2004; Ramirez et al., 2005; Papadopoulos et al., 2007]. Además, varios trabajos han mostrado la existencia de una serie de compuestos orgánicos que se muestran refractarios al tratamiento Fenton [Bigda, 1995; Gogate y Pandit, 2004]. Todas estas posibles razones sirven para explicar la baja eficacia alcanzada mediante este proceso de oxidación.

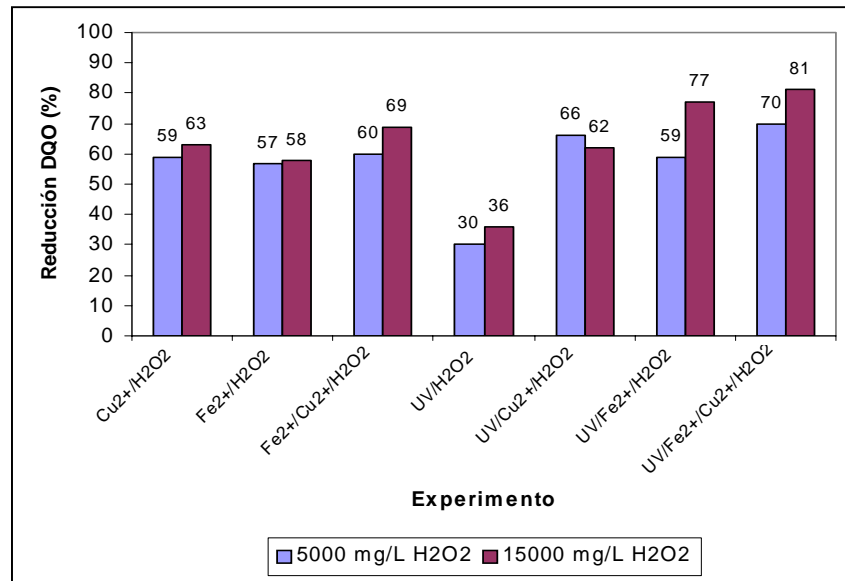
La oxidación mediante el proceso foto-Fenton, añadiendo radiación UV al proceso Fenton tradicional, logró porcentajes de reducción de hasta el 77 % cuando la dosis de peróxido de hidrógeno fue igual a 15000 mg/L (experimento *DF14*). Este aumento de la eficacia puede ser atribuido a la mayor generación de radicales hidroxilo, ya que en este proceso dos vías, fotolítica y química, son posibles. Además, los complejos formados por el  $\text{Fe}^{3+}$  pueden ser destruidos mediante la radiación, favoreciendo así el ciclo de regeneración del hierro.

Con el objetivo de alcanzar un mayor grado de mineralización de los compuestos orgánicos, se empleó el cobre como catalizador en sustitución del hierro. Por su analogía con el proceso Fenton convencional, este tipo de procesos donde se utilizan otros de metales como alternativa al uso del hierro, se denominan Fenton-like. Trabajando con 1000 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  y 15000 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  (experimento *DF4*), se logró alcanzar un 63 % de eliminación de DQO, un porcentaje superior al 58 % conseguido en las mismas condiciones de operación empleando 2000 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  (experimento *DF6*). La inclusión de la radiación ultravioleta en el proceso Fenton-like permitió lograr un 66 % de degradación de la materia orgánica (experimento *DF11*).

Un último grupo de experimentos se llevó a cabo utilizando ambos catalizadores a la vez. Algunos autores han mostrado que dependiendo del proceso de oxidación aplicado, pueden existir diferentes rutas de oxidación que dan lugar a distintos compuestos intermedios, lo cual afecta a la eficacia final del proceso [*Santos et al., 2002*]. Esta puede ser una de las razones por la cual el uso de diferentes catalizadores originó diferentes resultados. El uso de ambos metales de forma simultánea (2000 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  y 1000 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$ ) con una concentración igual a 15000 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  en ausencia de UV (experimento *DF8*) dio lugar hasta un 69 % de reducción, mientras que la misma mezcla de metales y dosis de peróxido en combinación con radiación UV (experimento *DF16*) permitió eliminar un 81 % de reducción.

La Figura 4.19 recoge los porcentajes de reducción de DQO tras 60 minutos de tratamiento para los distintos grupos de POAs empleados en la realización de este diseño factorial de experimentos.



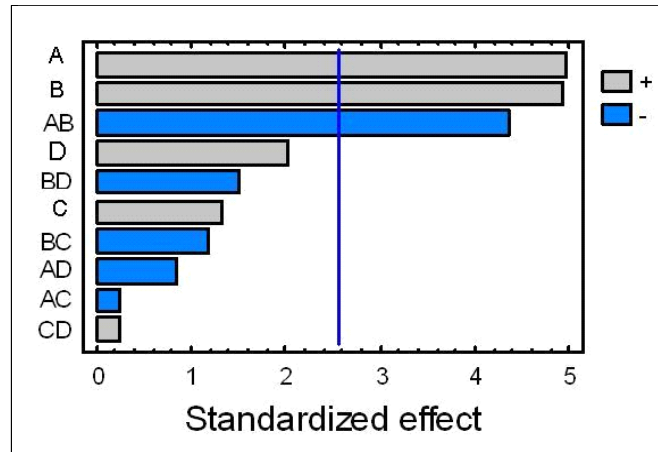


**Figura 4.19.** Reducción de DQO en los experimentos del diseño factorial.

#### 4.3.1.3. Análisis de resultados y conclusiones

Los resultados del diseño factorial de experimentos permiten realizar un análisis de la influencia de las variables y de sus interacciones en la eficacia final del proceso de oxidación.

Para llevar a cabo este análisis estadístico de los resultados, se utilizó el programa informático *Statgraphics Plus*<sup>®</sup>. El estudio se realizó con un intervalo de confianza del 90 %. Se obtuvo un gráfico de Pareto para mostrar cual de las variables presentó un efecto más significativo sobre el proceso (Figura 4.20). En este tipo de gráfica, se utiliza una línea vertical como referencia del margen de error experimental, y cualquier efecto que sobrepase esta línea debe ser considerado como potencialmente importante.



**Figura 4.20.** Gráfico de Pareto obtenido a partir de los resultados del diseño factorial (A =  $\text{Fe}^{2+}$ , B =  $\text{Cu}^{2+}$ , C =  $\text{H}_2\text{O}_2$ , D = UV).

Como primera conclusión, las variables e interacciones que se muestran como más determinantes fueron la presencia de catalizador metálico y la combinación de hierro y cobre. Los resultados indican que el sistema operó con una alta eficacia cuando se utilizó un único metal como catalizador, siendo muy similares las reducciones alcanzadas empleando tanto hierro como cobre. En segundo lugar, se observó que la adición de radiación ultravioleta y de peróxido de hidrógeno tuvo una menor, pero igualmente positiva, influencia en el rendimiento del proceso.

Considerando los resultados obtenidos en el diseño factorial de experimentos se puede concluir que la opción más adecuada para realizar el tratamiento de lixiviados de vertedero RSU mediante POAs debe combinar el uso de un catalizador metálico, hierro o cobre, con peróxido de hidrógeno.

La principal desventaja del empleo de un catalizador metálico en fase homogénea es la generación y gestión del lodo obtenido a consecuencia de la posterior etapa de neutralización, necesaria para eliminar el metal del efluente final. El cobre es un metal pesado más tóxico que el hierro, y sus lodos serían más peligrosos para el medioambiente. Por lo tanto, aunque las reducciones logradas con cobre fueron ligeramente mejores que las alcanzadas con hierro, este ligero incremento no justifica el uso de cobre como catalizador desde el punto de vista del impacto medioambiental. Por tanto, se seleccionó el hierro como catalizador para los futuros experimentos. Además,

el empleo de radiación ultravioleta supuso un incremento en la eficacia del proceso de oxidación, y por tanto, debía ser una variable de operación a tener en cuenta.

Las conclusiones aquí relatadas dieron paso al estudio detallado de los procesos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) y foto-Fenton ( $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) como las mejores alternativas de tratamiento del lixiviado, dentro de las opciones estudiadas en este trabajo.

### **4.3.2. PROCESO FENTON**

#### **4.3.2.1. Introducción. Planteamiento de experimentos.**

El proceso Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) fue uno de los procesos de oxidación avanzada seleccionado para el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU de acuerdo a las conclusiones extraídas de los resultados del estudio de viabilidad realizado previamente mediante diseño factorial. En el proceso Fenton, las dosis de hierro y peróxido de hidrógeno son las dos variables de operación más importantes, y determinan tanto los costes de operación como la eficacia [Zhang *et al.*, 2005]. Se realizó un estudio con el fin de determinar las mejores condiciones de operación: concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  y temperatura, así como su influencia en el proceso. Con este objetivo y siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.2.3.1, se llevaron a cabo una serie de experimentos a escala de laboratorio cuyas condiciones de operación se muestran en la Tabla 4.11.

**Tabla 4.11.** Condiciones de operación de los experimentos con el proceso Fenton.**SERIE I.** – Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno

Exp.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> /DQO	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)
F1	0	0	0,57	2000
F2	0,50	1750		
F3	1,25	4375		
F4	1,70	6000		
F5	2,50	8750		
F6	3,75	13125		
F7	5,00	17500		
F8	10,00	35000		

(lixiviado bruto filtrado, volumen tratado = 500 mL, T = ambiente, pH<sub>0</sub> = 3,0)**SERIE II.** – Influencia de la concentración inicial de hierro

Exp.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> /DQO	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)
F9	1,70	6000	0	0
F10			0,14	500
F11			0,21	750
F12			0,28	1000
F13			0,43	1500
F14			0,57	2000

(lixiviado bruto sin filtrar, volumen tratado = 750 mL, T = ambiente, pH<sub>0</sub> = 3,0)**SERIE III.** – Influencia de la temperatura

Exp.	T (°C)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> /DQO	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)
F15	20	1,70	6000	0,28	1000
F16	30				
F17	40				
F18	50				

(lixiviado bruto sin filtrar, volumen tratado = 750 mL, T = ambiente, pH<sub>0</sub> = 3,0)**SERIE IV.** – Influencia de otras variables

Exp.	Variable	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> /DQO	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)
F19	n° cargas	1,70	6000	0,28	1000
F20	post-Fenton		1500		
F21	dilución				4400
F22	réplica		733		

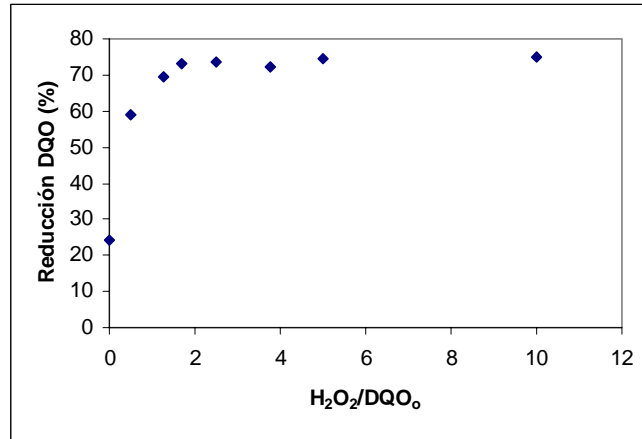
(lixiviado bruto sin filtrar, volumen tratado = 750 mL, T = ambiente, pH<sub>0</sub> = 3,0)

#### 4.3.2.2. Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno

La cantidad de agente oxidante es una variable determinante en la eficacia del proceso. Como ya se explicó anteriormente en el primer capítulo, se debe prestar especial atención en la determinación de la dosis óptima de peróxido de hidrógeno, ya que la presencia de peróxido en altas concentraciones provoca su reacción con los radicales hidroxilo formados, disminuyendo la concentración de radicales disponibles en el medio de reacción; además de los inconvenientes desde un punto de vista económico, dado el coste del reactivo, y medioambiental, debido a la toxicidad, del peróxido residual en el efluente tratado.

Con el fin de estudiar la influencia de la dosis de peróxido y determinar la concentración óptima para el tratamiento, se investigaron ocho diferentes concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno, expresadas como la relación inicial en masa  $H_2O_2/DQO$  (experimentos *F1 – F8*). Dicha relación varió en el rango de  $H_2O_2/DQO = 0 – 10,0$ . La Figura 4.21 muestra la influencia de esta variable en la reducción final de DQO. Se observó que la eliminación de materia orgánica mejoró al aumentar la dosis de  $H_2O_2$ , hasta un cierto punto en el cual el incremento del peróxido dejó de producir un efecto positivo y la reducción de la DQO permaneció constante, en un valor próximo al 74 %. Este punto se tomó como el correspondiente a la concentración óptima de peróxido de hidrógeno y correspondió a una relación inicial  $H_2O_2/DQO = 1,70$ . La posterior etapa de neutralización provocó un ligero aumento del porcentaje de reducción de DQO, alcanzando un valor medio en torno al 76 %.

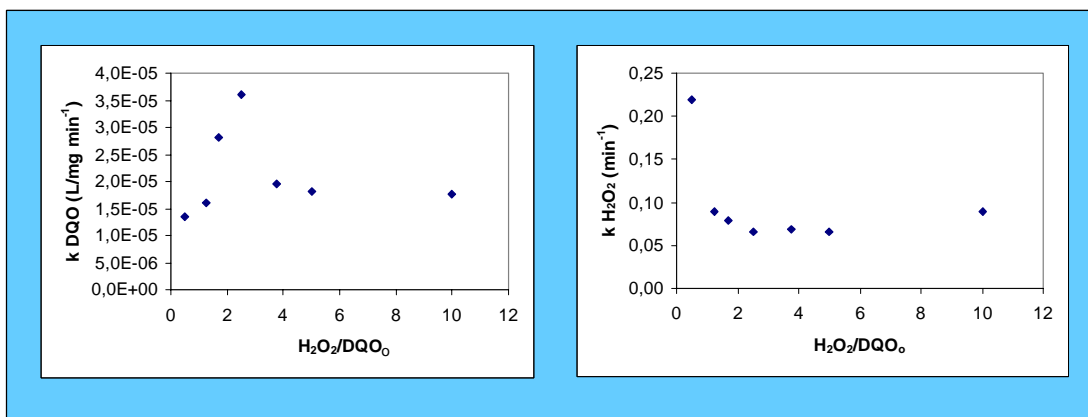
La reducción de DQO en ausencia de peróxido ( $H_2O_2/DQO = 0$ ), es decir, empleando tan solo la adición de la sal de hierro, resultó ser igual al 22 %. Este valor se debió a la suma del efecto de la etapa de acidificación con el proceso de coagulación de la materia orgánica con el hierro (II) añadido.



**Figura 4.21.** Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de DQO para el proceso Fenton.

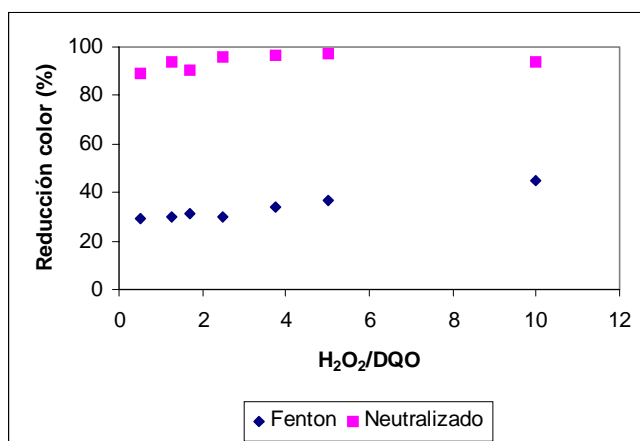
Se llevó a cabo un estudio cinético de la reducción de DQO obteniéndose el mejor ajuste para el caso de una expresión cinética de segundo orden (ecuación 4.3). Tras linealizar la ecuación 4.3, se pudieron calcular las constantes cinéticas correspondientes a las diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno estudiadas, cuyos valores son recogidos en la Figura 4.22, con valores del coeficiente de regresión ( $r^2$ ) entre 0,90 y 0,98. Se observó la existencia de un máximo en dicha constante entre  $H_2O_2/DQO = 2,0 - 3,0$ . En este rango se alcanzaron las máximas reducciones de DQO con las más altas velocidades.

$$\frac{dC}{dt} = k_{DQO} C^2 \quad (ec\ 4.3)$$



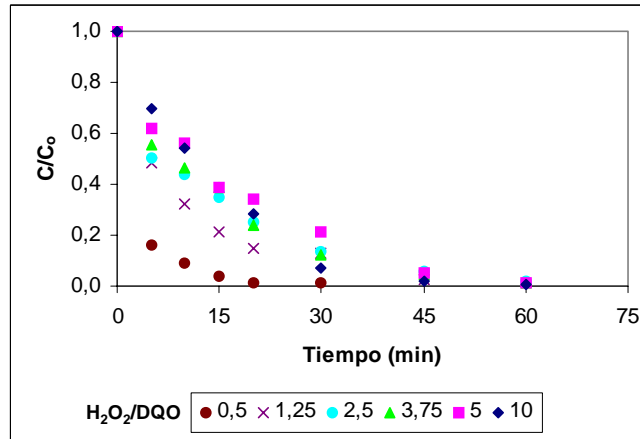
**Figura 4.22.** Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en las constantes cinéticas para la reducción de DQO y el consumo de peróxido de hidrógeno.

En cuanto al color, al final del tratamiento se alcanzaron reducciones entre el 30 y el 44 %, aumentado el porcentaje a medida que aumentó la dosis inicial de peróxido. Tras la etapa de neutralización, los porcentajes de reducción de color aumentaron hasta un valor medio aproximado del 95 % en todos los casos estudiados (Figura 4.23). Este incremento es debido a la eliminación del hierro en disolución, compuesto principal responsable del color en el efluente de la reacción de oxidación.



**Figura 4.23.** Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de color en el proceso Fenton.

Otro parámetro de análisis que sirvió para caracterizar el proceso fue el seguimiento de la concentración de peróxido residual con el tiempo de reacción. Este parámetro nos es de utilidad para determinar el tiempo de operación necesario. La Figura 4.24 muestra como la concentración de peróxido residual fue próxima a cero tras 60 minutos de reacción en todas las relaciones H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DQO estudiadas. Por lo tanto, después de 60 minutos se podía dar por finalizada la reacción, ya que todo el peróxido se habría consumido en ese tiempo. Los experimentos realizados en esta primera serie se llevaron a cabo durante 120 minutos, confirmando que el tratamiento había acabado al no traducirse cambios en lo que respecta a la eliminación de materia orgánica durante esta segunda hora de oxidación.



**Figura 4.24.** Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual en el proceso Fenton.

La reducción de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual se ajustó a una expresión cinética de primer orden (ecuación 4.4). Integrando la ecuación 4.4, se pueden calcular los valores de la constante a partir de la pendiente de la gráfica  $\ln C$  vs.  $t$ . La variación de la constante cinética con la concentración inicial de peróxido se muestra en la Figura 4.22, donde se observa un valor constante a partir de  $H_2O_2/DQO = 2,0$  ( $r^2 = 0,95 - 0,99$ ). Este hecho confirmó que relaciones superiores no conseguían una mayor eficacia del proceso, ya que la velocidad de descomposición del peróxido, y por tanto de formación de radicales, permanecía constante.

$$\frac{dC}{dt} = k_{H_2O_2} C \quad (ec\ 4.4)$$

La concentración inicial de hierro en disolución mostró una reducción debida principalmente a la coagulación y/o a la formación de precipitados, permaneciendo en disolución tras la reacción aproximadamente un 90 % del hierro inicial. El análisis de la concentración de Fe<sup>2+</sup> al final de la reacción mostró que el hierro añadido inicialmente se había convertido mayoritariamente a la forma Fe<sup>3+</sup> (< 5 % del hierro final como Fe<sup>2+</sup>). La ausencia de la forma de hierro activa como catalizador es una de las causas que provocó que la reacción de oxidación se detuviera. Tras la etapa de neutralización, el hierro precipitó principalmente en forma de Fe(OH)<sub>3</sub>, y su concentración media en el efluente final fue inferior a 2 mg/L. El volumen de lodos generado fue como media del 32 %.



La concentración de nitrógeno amoniacal permaneció constante en su valor inicial y no sufrió reducción en ninguna de las relaciones H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DQO estudiadas.

La temperatura del medio de reacción sufrió un aumento medio de entre 3 y 5 °C, mientras el pH final fue de entre 2,2 y 2,8, ligeramente más ácido que el pH de partida.

La Tabla 4.12 recoge los porcentajes de reducción de los diferentes parámetros del proceso estudiados para las diferentes relaciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DQO empleadas, tanto tras la reacción Fenton como tras la etapa de neutralización.

**Tabla 4.12.** Resultados del tratamiento Fenton para las diferentes relaciones H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DQO.

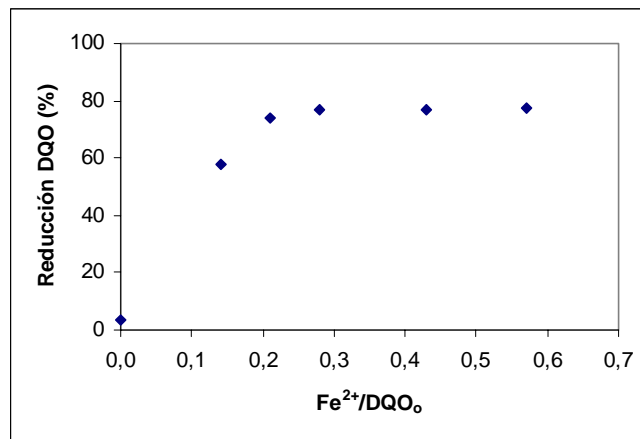
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO	SALIDA PROCESO FENTON					NEUTRALIZACIÓN	
	COT (%)	Fe <sub>total</sub> (%)	Fe <sup>2+</sup> (%)	T (°C)	pH	COT (%)	Lodos (% vol.)
0	-	-	-	23	3,07	-	40
0,50	65	-	4	25	2,30	-	32
1,25	70	88	3	26	2,25	75	32
1,70	65	94	1	27	2,41	69	33
2,50	67	87	1	26	2,23	77	-
3,75	66	-	2	28	2,63	-	-
5,00	-	-	1	29	2,89	-	-
10,00	-	-	1	32	2,84	-	-

#### 4.3.2.3. Efecto de la concentración inicial de hierro

La cantidad de catalizador es una variable con especial influencia sobre la cinética del proceso. Al igual que en el caso del peróxido de hidrógeno, existe una concentración óptima de hierro que debe ser determinada con el fin de obtener la máxima eficacia con el menor consumo posible de reactivos. Además, la cantidad de hierro empleada también afecta al volumen de lodos finales generados.

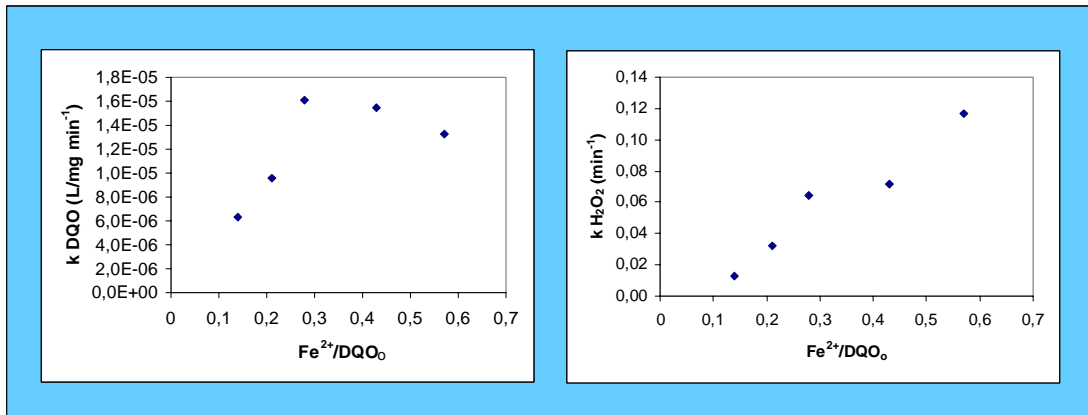
Siguiendo un planteamiento análogo al caso anterior, se estudió el efecto de varias relaciones iniciales, expresadas como relación en peso,  $\text{Fe}^{2+}/\text{DQO}$  (experimentos *F9 – F14*). El rango investigado varió desde  $\text{Fe}^{2+}/\text{DQO} = 0 - 0,60$ . La reducción de DQO tras 60 minutos de tratamiento aumentó con el incremento de la dosis de hierro, hasta un cierto valor a partir del cual el incremento de la concentración de catalizador se mostró ineficaz, permaneciendo el porcentaje de eliminación constante (Figura 4.25). La máxima reducción de DQO fue del 78 % y se obtuvo para una relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{DQO} = 0,28$ . La etapa de neutralización mejoró este porcentaje, como media, hasta un valor próximo al 80 %.

La adición de hierro como catalizador supuso un importante incremento de la eficacia del proceso en comparación con la oxidación empleando solamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{Fe}^{2+}/\text{DQO} = 0$ ), en la cual se obtuvieron pobres porcentajes de reducción (< 3,5 %).



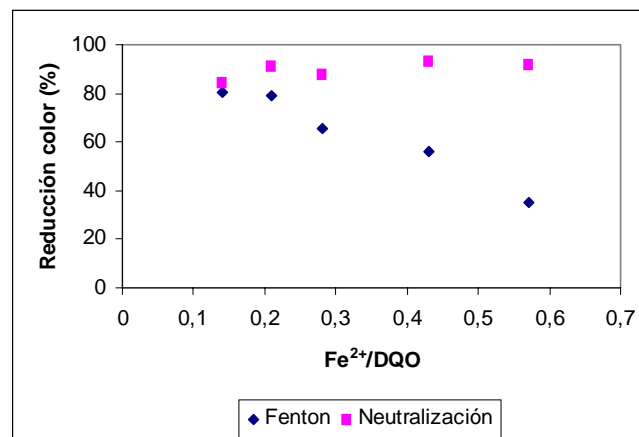
**Figura 4.25.** Efecto de la concentración inicial de hierro en la reducción de DQO.

La cinética de la eliminación de DQO pudo describirse mediante una expresión de segundo orden (ecuación 4.3), obteniendo un valor mayor de la constante cinética con el incremento de la concentración de hierro hasta  $\text{Fe}^{2+}/\text{DQO} = 0,33$  ( $r^2 = 0,91 - 0,95$ ). Para relaciones mayores, la constante cinética no mejoró, resultado que respaldó las conclusiones expuestas anteriormente (Figura 4.26).



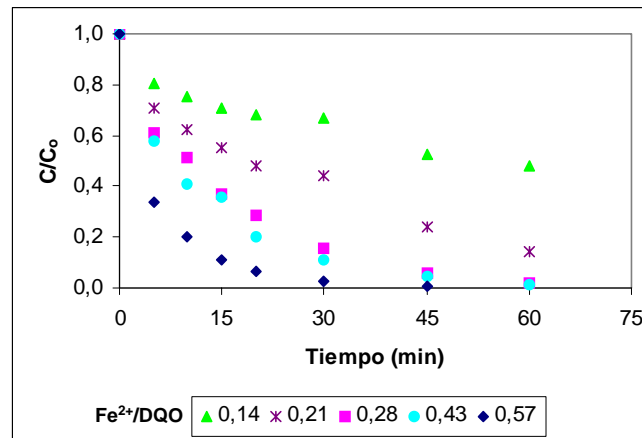
**Figura 4.26.** Efecto de la concentración inicial de hierro en las constantes cinéticas para la reducción de DQO y el consumo de peróxido de hidrógeno.

La eliminación de color está altamente afectada por la concentración de hierro empleada en el proceso de oxidación, variando entre el 35 % para la concentración más elevada de hierro y el 80 % para la menor concentración utilizada, debido a la coloración provocada por el hierro en disolución. Tras llevar a cabo la neutralización del efluente del proceso Fenton, la eliminación de color alcanzó porcentajes en torno al 90 % (Figura 4.27).



**Figura 4.27.** Efecto de la concentración inicial de hierro en la reducción de color.

El seguimiento de la concentración de peróxido de hidrógeno residual sirvió, igualmente, como indicador de la dosis óptima de hierro y el tiempo necesario para completar la reacción. Los resultados mostraron que, para 60 minutos de tiempo de reacción, el peróxido se consumió completamente cuando la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{DQO} \geq 0,33$ . En caso contrario, como puede observarse en la Figura 4.28, el efluente tratado contenía peróxido de hidrógeno sin reaccionar, lo cual no era deseable. La cinética se ajustó a una expresión de primer orden, como se mostró anteriormente en la ecuación 4.4. Los valores de las constantes, obtenidos con coeficientes de regresión lineal ( $r^2$ ) entre 0,92 y 0,99, se muestran en la Figura 4.26, donde se observa la influencia de la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  en la cinética del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , descomponiéndose a una mayor velocidad al incrementar la dosis de hierro.



**Figura 4.28.** Efecto de la concentración inicial de hierro en el  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual.

La Tabla 4.13 recoge los porcentajes de reducción de otros parámetros del proceso estudiados bajo las diferentes relaciones de  $\text{Fe}^{2+}/\text{DQO}$  empleadas, tanto tras al término de la reacción Fenton como tras la etapa de neutralización. En ella se puede observar el ligero aumento de la temperatura debido al carácter exotérmico de la reacción y la disminución del pH al final de la reacción debido a la formación de compuestos ácidos orgánicos. Nuevamente se pone de relevancia la ausencia de hierro (II) al término de la reacción, perdiéndose de esta forma su actividad catalizadora. También se puede observar, que al igual que en el apartado anterior, la concentración de nitrógeno amoniacal no sufrió ninguna alteración en las condiciones de operación estudiadas. Tras la etapa de neutralización, se eliminó el hierro presente en disolución y se generó una cantidad de lodo que fue función de la concentración de hierro empleada, siendo del 22 % en volumen para la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  seleccionada como óptima.

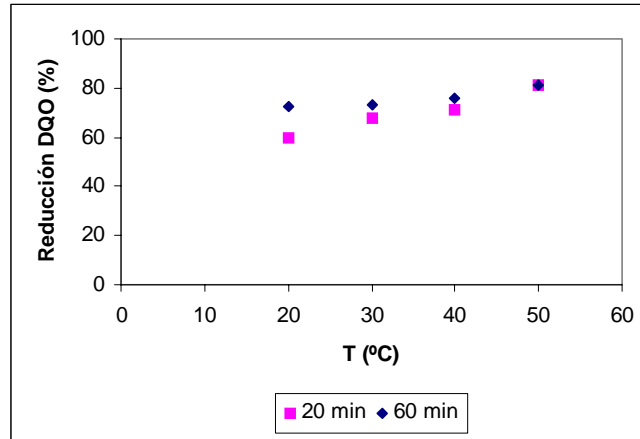
**Tabla 4.13.** Resultados del tratamiento Fenton para las diferentes relaciones  $Fe^{2+}/DQO$ .

$Fe^{2+}/DQO$	SALIDA PROCESO FENTON					NEUTRALIZACIÓN	
	COT (%)	Fe total (%)	$Fe^{2+}$ (%)	T (°C)	pH	COT (%)	Lodos (% vol.)
0	-	0	0	-	2,95	-	0
0,14	48	100	15	22	1,94	50	14
0,21	65	100	5	25	2,26	-	23
0,28	65	91	2	29	2,01	69	22
0,43	-	95	2	28	2,04	-	33
0,57	-	97	2	29	2,14	-	32

#### 4.3.2.4. Efecto de la temperatura

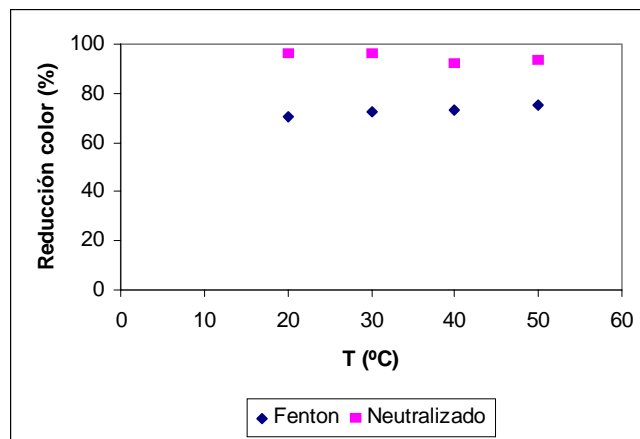
La temperatura es uno de los factores más influyentes en la velocidad de las reacciones de oxidación catalíticas [Zhang *et al.*, 2005]. El aumento de la temperatura de operación mejora la velocidad de degradación de los compuestos orgánicos presentes en el lixiviado. Este fenómeno es probablemente debido a la aceleración de la reacción entre el  $H_2O_2$  y el  $Fe^{2+}$  con la temperatura, lo cual provoca un incremento en la velocidad de generación de radicales hidroxilo [Kurniawan *et al.*, 2006].

El efecto de la temperatura en la reducción de la DQO se evaluó variando la temperatura de la reacción entre 20 y 50 °C (experimentos *F15 – F18*). El aumento de la temperatura de 20 a 50 °C provocó un incremento de un 8 % en la reducción de DQO, pasándose del 73 al 81 %. La influencia también pudo ser observada en la cinética de la reacción, más rápida a altas temperaturas (Figura 4.29).



**Figura 4.29.** Efecto de la temperatura en la reducción de DQO.

La influencia de la temperatura en la eliminación de color fue prácticamente nula. La reducción de color se encontró entre el 71 y el 75 % a los 60 minutos de iniciar la reacción para las diferentes temperaturas empleadas, siendo nuevamente incrementado este porcentaje hasta el 95 % tras la neutralización del efluente (Figura 4.30).



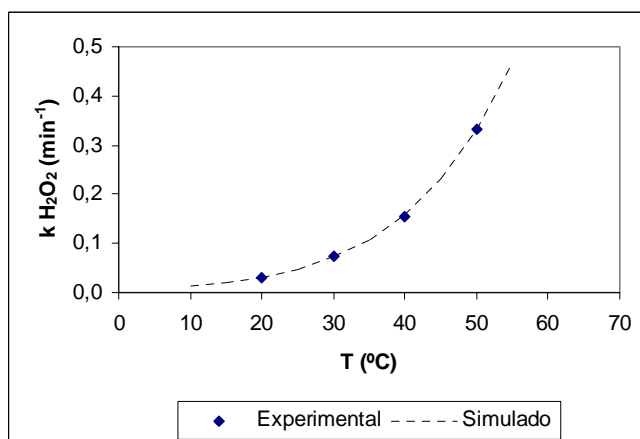
**Figura 4.30.** Efecto de la temperatura en la reducción de color.

Por el contrario, la influencia de la temperatura fue apreciable sobre la cinética de consumo del peróxido de hidrógeno. Se observó un considerable aumento del valor de la constante cinética de primer orden del peróxido con el incremento de la temperatura (Figura 4.26). La relación entre la constante cinética y la temperatura se ajustó a una expresión de tipo Arrhenius (ecuación 4.5):

$$k_{H_2O_2} = k_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{ec 4.5})$$

donde  $k_0$  es el coeficiente pre-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ ),  $E_a$  es la energía de activación ( $\text{kJ/mol K}$ ),  $T$  es la temperatura ( $\text{K}$ ) y  $R$  es la constante universal de los gases. Partiendo de la ecuación anterior, se obtuvieron los valores de los parámetros:  $k_0 = 3,2 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$  y  $E_a = 61,8 \text{ kJ/mol K}$ , con un ajuste lineal ( $r^2$ ) igual a 0,99 (ecuación 4.6). El ajuste entre los datos experimentales y los calculados obtenido a través de la expresión de Arrhenius se muestra en la Figura 4.31.

$$\ln(k_{H_2O_2}) = \ln(k_0) - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{ec 4.6})$$



**Figura 4.31.** Ajuste de la constante cinética del peróxido de hidrógeno a la ecuación de Arrhenius.

La Tabla 4.14 recoge los porcentajes de reducción del resto de parámetros del proceso estudiados para diferentes temperaturas, tanto tras la reacción Fenton como tras la etapa de neutralización.

**Tabla 4.14.** Resultados del tratamiento Fenton para las diferentes temperaturas.

T (°C)	SALIDA PROCESO FENTON				NEUTRALIZACIÓN	
	COT (%)	Fe total (%)	Fe <sup>2+</sup> (%)	pH	COT (%)	Lodos (% vol.)
20	-	86	11	2,63	-	23
30	-	100	2	2,61	-	26
40	74	90	4	2,42	76	24
50	76	78	5	2,74	-	22

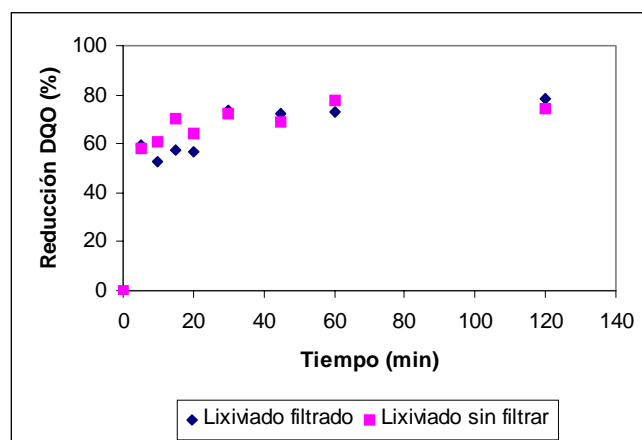
#### 4.3.2.5. Influencia de otras variables de operación

Además de las dosis de los reactivos y la temperatura, se investigó también la influencia de otra serie de variables. Una vez determinadas las mejores condiciones de operación, se buscó incrementar el porcentaje final de eliminación de DQO en el lixiviado mediante la modificación del procedimiento experimental.

##### - Etapa previa de filtración

La filtración inicial del lixiviado permitió la eliminación de la DQO asociada a los sólidos en suspensión. Además, se suprimió la influencia de los sólidos en el proceso de oxidación ya que favorecen la eliminación de materia orgánica mediante coagulación.

La Figura 4.32 muestra la influencia de la etapa de filtración al comparar los resultados de dos experimentos llevados a cabo bajo las mismas condiciones de operación, con la diferencia que en uno de ellos el lixiviado se filtró antes de la reacción de oxidación (experimentos *F4* y *F14*). Se observan eficacias finales de reducción de DQO muy similares en ambos casos, estando ambas en torno al 75 %. Se puede concluir por tanto, que la filtración previa del lixiviado no supuso una mejora en la eficacia del proceso. Una justificación de este resultado es la formación de precipitados durante la etapa de acidificación [*Rivas et al., 2004*], cuya aparición anuló el posible efecto positivo de la filtración inicial.



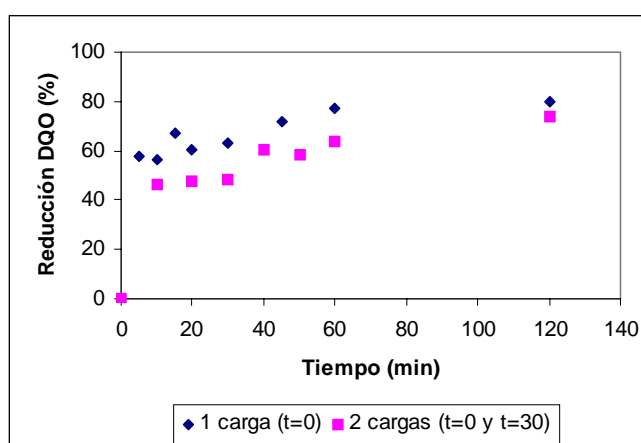
**Figura 4.32.** Influencia de la etapa inicial de filtración.



- Fraccionamiento de la dosis de reactivos en cargas

Se planteó llevar a cabo la etapa de oxidación fraccionando la dosis total de reactivos en varias cargas a lo largo del tiempo total de la reacción. De esta manera, se evitó la presencia de altas concentraciones de reactivo en los primeros minutos y se mantuvo la relación  $H_2O_2/Fe^{2+}$  a lo largo del tiempo.

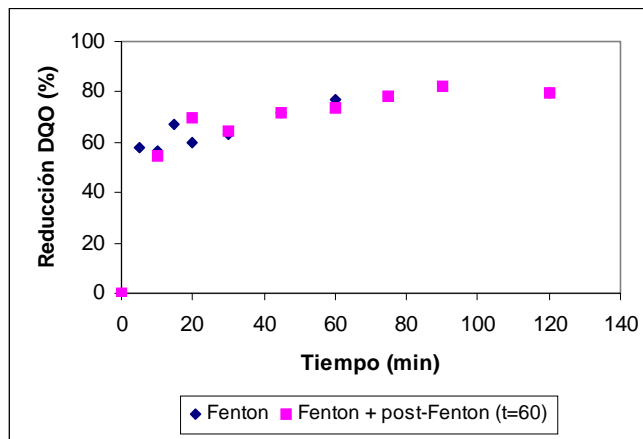
Se estudió la influencia del reparto por cargas de los reactivos dividiendo la dosis encontrada en los experimentos previos como óptima en dos fracciones iguales, que fueron añadidas al reactor al inicio ( $t = 0$ ) y a mitad de la reacción ( $t = 30$  min). La Figura 4.33 muestra los resultados obtenidos y los compara con el experimento en el cual se empleó una única dosis inicial de los reactivos (experimentos *F14* y *F19*). Se observa una reducción de DQO más atenuada al dividir la dosis de reactivos en dos fracciones. Por tanto, resultó más eficaz añadir los reactivos en una única carga inicial ( $t = 0$ ), cuando la concentración de DQO es mayor y la oxidación ocurre de manera más intensa. La explicación puede encontrarse en: (i) al dividir la dosis de reactivos en dos fracciones, en la primera carga se reduce a la mitad la relación inicial  $H_2O_2/DQO$  y, (ii) la oxidación da lugar, con el tiempo, a la aparición de compuestos orgánicos de cadena corta más difíciles de oxidar, resultando por este motivo la segunda de las cargas menos eficaz.



**Figura 4.33.** Influencia de la división en cargas de la dosis de reactivos.

- Etapa de post-tratamiento

La reacción Fenton puede darse por finalizada cuando la concentración de peróxido de hidrógeno residual en el medio es próxima a cero, pues no es posible generar más radicales hidroxilo. Teniendo esto en cuenta, una nueva etapa de oxidación Fenton (post-tratamiento Fenton) se llevó a cabo con el efluente final de la primera etapa de oxidación ( $t = 60$  min), repitiendo las mismas condiciones de operación en ambas ocasiones. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 4.34 (experimentos *F14* y *F20*). Se observa que la etapa de post-tratamiento no consiguió un aumento significativo en la reducción de DQO obtenida tras la primera etapa de oxidación, apenas un 3 %. Esto pone de manifiesto la existencia en el lixiviado tratado de una fracción de compuestos orgánicos refractarios a la oxidación Fenton.

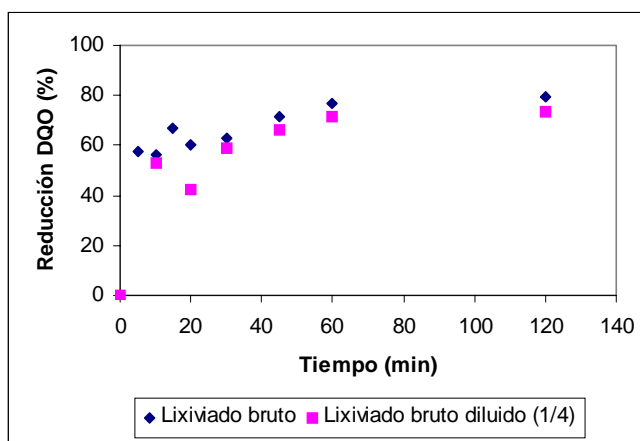


**Figura 4.34.** Influencia de la etapa post-Fenton.

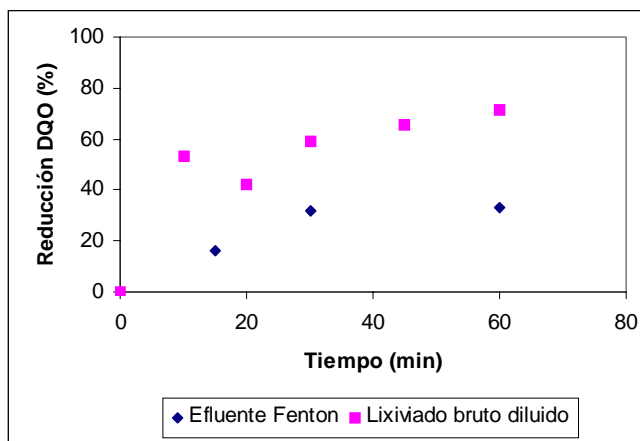
- Concentración inicial del lixiviado

Con el fin de confirmar la anterior afirmación, se realizó un nuevo experimento con el lixiviado inicial diluido a la concentración media del efluente de salida del tratamiento Fenton. Como la reducción media viene siendo igual al 75 %, la dilución realizada fue 1/4. Se observa, a la vista de los resultados mostrados en la Figura 4.35, que la reducción de DQO en el lixiviado bruto y el lixiviado diluido es muy similar (experimentos *F14* y *F21*). Este hecho confirma que la

eficacia de la oxidación depende, además de la dosis de reactivos, de la naturaleza de los compuestos presentes en el lixiviado y no solo de la concentración de DQO. La eficacia del proceso para dos lixiviados con la misma DQO inicial (lixiviado diluido y lixiviado efluente del Fenton) fue muy diferente debido a la diferente naturaleza de la materia orgánica responsable de esa DQO (Figura 4.36).



**Figura 4.35.** Influencia de la etapa inicial de dilución (misma composición, distinta DQO<sub>0</sub>).



**Figura 4.36.** Influencia de la composición del lixiviado (misma DQO<sub>0</sub>, distinta composición).

#### 4.3.2.6. Resumen de resultados del tratamiento Fenton

Los resultados experimentales obtenidos a escala de laboratorio para el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante el tratamiento Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) de oxidación avanzada permiten extraer las siguientes conclusiones:

- Se determinaron las mejores condiciones de operación como las relaciones iniciales, expresadas en peso,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 1,70$  y  $\text{Fe}^{2+}/\text{DQO} = 0,28$ . Estas concentraciones de reactivos permitieron alcanzar reducciones de DQO de, aproximadamente, el 78 % en un tiempo de reacción de 60 minutos trabajando a un pH inicial igual a 3,0 y a temperatura ambiente. El peróxido de hidrógeno añadido se consumió por completo al final de la reacción.
- La cinética de consumo del peróxido de hidrógeno se ajustó a una expresión de primer orden mientras que la reducción de DQO siguió una cinética de orden dos.
- La etapa de neutralización, hasta un valor de pH = 7,0 – 8,0 empleando NaOH concentrado, permitió mejorar la reducción de DQO hasta el 80 %. Además, se eliminó el hierro en disolución y la reducción de color alcanzó porcentajes superiores al 95 %.
- El incremento de la temperatura tuvo un efecto positivo sobre el proceso Fenton de oxidación. Trabajando a 50 °C se alcanzaron reducciones del 81 % de DQO en tiempos inferiores a 30 minutos.
- Se comprobó la existencia en el efluente tratado de una fracción de materia orgánica recalcitrante al proceso Fenton, probablemente compuesta entre otros por ácidos orgánicos de cadena corta. El nitrógeno amoniacal presente en el lixiviado también resultó ser resistente a la oxidación Fenton.

El experimento con las mejores condiciones de operación encontradas al finalizar el estudio se llevó a cabo por triplicado para determinar el error experimental, partiendo de tres muestras diferentes de lixiviado bruto. La desviación media calculada, con respecto a la medida de DQO, fue de un 10,70 % (ecuación 4.7):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \left( \frac{DQO_{exp.} - DQO_{media}}{DQO_{media}} \right)^2}{n - 1}} \quad (ec\ 4.7)$$

donde  $DQO_{media}$  es el valor medio de la DQO en las tres réplicas para un tiempo dado,  $DQO_{exp}$  es el valor de la DQO en un experimento a ese mismo tiempo y  $n$  es el número de valores de la DQO disponibles para un experimento.

La caracterización del efluente tratado mediante el proceso Fenton bajo las mejores condiciones de operación encontradas y tras la etapa de neutralización se recoge en la Tabla 4.15. Con el fin de obtener un efluente admisible a vertido directo a aguas superficiales, se hace necesaria la combinación del tratamiento Fenton con otros procesos capaces de reducir el contenido en materia orgánica, amoníaco y sulfatos. Por este motivo, en muchas ocasiones se recomienda el empleo del proceso Fenton como pre-tratamiento antes de la aplicación de un tratamiento de tipo biológico.

**Tabla 4.15.** Caracterización del efluente de salida del proceso Fenton y de la neutralización en las condiciones óptimas de tratamiento.

PARÁMETRO	SALIDA PROCESO FENTON		NEUTRALIZACIÓN	
	Valor promedio	Reducción (%)	Valor promedio	Reducción (%)
DQO (mg/L)	739	76	707	77
COT (mg/L)	363	65	315	69
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	< 100	98	0	-
Color (cm <sup>-1</sup> )	54	65	19	88
Fe <sub>total</sub> (mg/L)	812	-	4	-
Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	20	-	-	-
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	1624	-	1624	-
pH	2,01	-	7,80	-
Cl <sup>-</sup> (g/L)	2,11	-	2,08	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	10,17	-	9,44	-
Lodos (% vol.)	-	-	-	22

### **4.3.3. PROCESO FOTO-FENTON**

#### **4.3.3.1. Introducción. Planteamiento de experimentos.**

En función de los resultados del análisis preliminar de la influencia de variables, la presencia de radiación ultravioleta tenía un efecto positivo en la eficacia del proceso. La adición de luz UV al proceso Fenton, el denominado proceso foto-Fenton (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), presenta algunas ventajas frente al proceso convencional. Es posible alcanzar una mayor velocidad de generación de radicales hidroxilo al existir dos vías simultáneas de formación: la vía radicalaria, reacción de descomposición del peróxido catalizada por el hierro, a la cual se suma la vía fotolítica, degradación del peróxido por la acción de la radiación UV. Además, el ciclo de regeneración del hierro se ve favorecido al ser capaz la radiación ultravioleta de descomponer los complejos orgánicos de Fe<sup>3+</sup>, los cuales atrapan al hierro inhibiendo su capacidad catalizadora.

Se desarrolló un estudio de variables similar al realizado para el proceso Fenton para determinar las mejores condiciones de operación y la eficacia del tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante el proceso de oxidación foto-Fenton. Con este objetivo y siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 4.2.3.1, se llevaron a cabo los experimentos que se muestran en la Tabla 4.16.

**Tabla 4.16.** Condiciones de operación de los experimentos con el proceso foto-Fenton.

**SERIE I.** – Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno

Exp.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> /DQO	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)
PF1	0	0	0,33	733
PF2	0,75	1650		
PF3	1,50	3300		
PF4	2,00	4400		
PF5	2,50	5500		
PF6	3,25	7150		

(lixiviado bruto sin filtrar, volumen tratado = 750 mL, T = 20 °C, pH<sub>0</sub> = 3,0)

**SERIE II.** – Influencia de la concentración inicial de hierro

Exp.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> /DQO	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)
PF7	2,00	4400	0	0
PF8			0,17	375
PF9			0,25	550
PF4			0,33	733
PF10			0,50	1100
PF11			0,65	1430

(lixiviado bruto sin filtrar, volumen tratado = 750 mL, T = 20 °C, pH<sub>0</sub> = 3,0)

**SERIE III.** – Influencia de otras variables

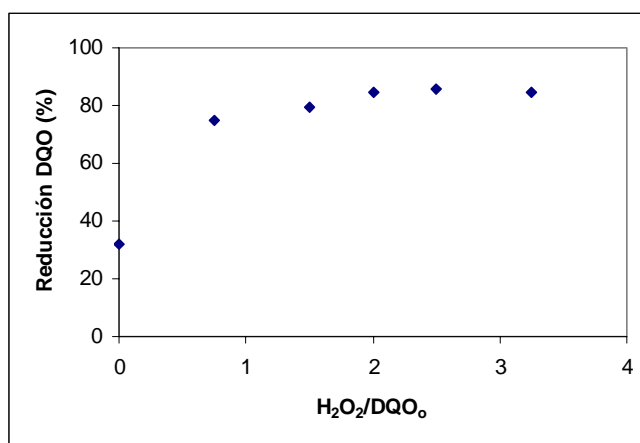
Exp.	Variable	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> /DQO	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)
PF12	Fotólisis	0	0	0	0
PF13	Filtración	2,00	4400	0,33	733
PF14	n° cargas		3000		500
PF15	Temperatura				
PF16	F + PF				
PF17	Réplica				

(lixiviado bruto sin filtrar, volumen tratado = 750 mL, T = 20 °C (excepto PF12), pH<sub>0</sub> = 3,0)

#### 4.3.3.2. Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno

Se realizó una primera serie de experimentos trabajando con diferentes relaciones iniciales  $H_2O_2/DQO$  con el fin de establecer la concentración de peróxido de hidrógeno que permite obtener una reducción más alta de la materia orgánica. En esta ocasión, las relaciones seleccionadas variaron en un rango comprendido entre  $H_2O_2/DQO = 0 - 3,25$  (experimentos *PF1 - PF6*). La Figura 4.37 muestra la influencia de esta variable en la eliminación final de DQO. Nuevamente, los resultados confirman la existencia de una dosis óptima de peróxido, por encima de la cual no se consiguen mejores eficacias. Para los sucesivos experimentos, se seleccionó una relación igual a 2,00, con la que se alcanzan reducciones de DQO cercanas al 85 %. La etapa de neutralización permitió eliminar el metal presente en el efluente tratado pero no supuso un incremento en lo que respecta a la reducción de la materia orgánica. Esta baja eficacia de la neutralización podría ser debida a la dificultad para precipitar compuestos de bajo peso molecular como el tipo de productos resultantes de la oxidación foto-Fenton [Yoon *et al.*, 2002; Deng, 2007].

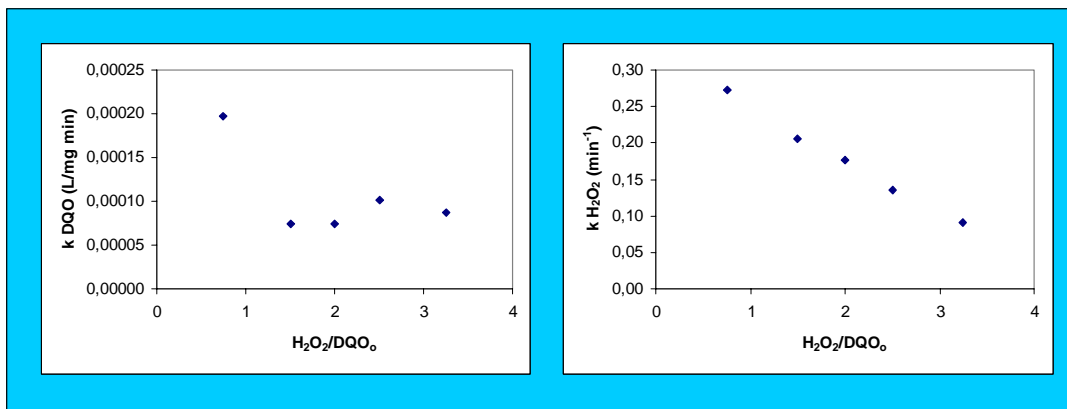
La relación  $H_2O_2/DQO = 0$  equivale a trabajar con un sistema  $UV/Fe^{2+}$  (experimento *PF1*). Esta combinación de reactivos, sin agente oxidante, dio paso a un porcentaje de degradación del 32 % como resultado de la acción de fotólisis debida a la radiación y de coagulación debida al metal.



**Figura 4.37.** Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de DQO para el proceso foto-Fenton.

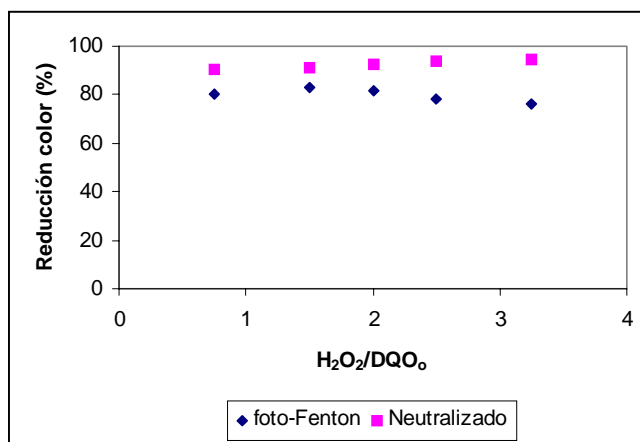


De igual manera que en el proceso Fenton, el estudio cinético de la degradación de DQO mostró un buen grado de ajuste ( $0,92 < r^2 < 0,98$ ) para una expresión de orden dos (ecuación 4.3). Para relaciones de  $H_2O_2/DQO_0 > 1,00$ , la constante cinética tomó valores que permanecían prácticamente constantes dentro del rango estudiado, como puede observarse en la Figura 4.38.



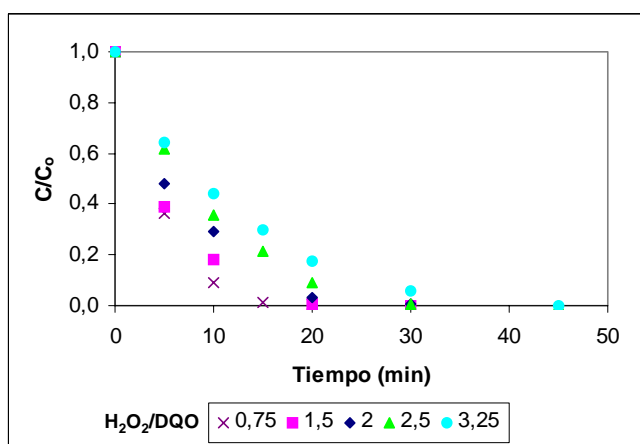
**Figura 4.38.** Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en las constantes cinéticas para la reducción de DQO y el consumo de peróxido de hidrógeno.

La influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en la eliminación de color fue poco significativa (Figura 4.39). Tras los 60 minutos de tiempo de reacción, el porcentaje de reducción se encontró en un valor medio del 80 %; valor que tras la etapa de neutralización aumentó hasta el 93 % de media, a consecuencia de la precipitación del hierro.



**Figura 4.39.** Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de color en el proceso foto-Fenton.

El seguimiento del peróxido residual mostró rápidos consumos, agotándose la concentración de reactivo entre los 20 y los 45 minutos de haberse iniciado la reacción según el caso (Figura 4.40). De forma análoga al caso Fenton, se utilizó una cinética de primer orden para describir la evolución de la concentración residual de  $H_2O_2$  con el tiempo (ecuación 4.4). Los valores obtenidos para la constante, con  $r^2$  entre 0,97 y 0,99, se muestran en la Figura 4.38, donde se puede observar su disminución con el aumento de la relación  $H_2O_2/DQO$ . Al permanecer la dosis de radiación y de catalizador constantes, un incremento de la cantidad de peróxido supone una disminución en la velocidad de su degradación.



**Figura 4.40.** Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de  $H_2O_2$  residual en el proceso foto-Fenton.

La Tabla 4.17 recoge los porcentajes de degradación de otros parámetros analizados al final de cada experimento. El COT presentó reducciones similares a la DQO, con valores entre el 75 y el 85 % para todos los casos estudiados. La concentración de amoníaco tampoco mostró cambios tras el tratamiento foto-Fenton permaneciendo constante en su valor inicial. La ligera disminución del pH al final del proceso indicó la formación de compuestos ácidos, de entre los cuales se identificaron acético y fórmico como los principales. La concentración de  $Fe^{2+}$  en disolución al final del proceso disminuyó con el incremento del  $H_2O_2/DQO$ , posiblemente a causa de la mayor competencia entre el peróxido y las reacciones del ciclo de regeneración del hierro por la radiación. La biodegradabilidad del efluente con respecto al lixiviado bruto se aumentó aproximadamente al doble ( $DBO/DQO = 0,50$ ), lo cual indica la formación de compuestos orgánicos más accesibles al tratamiento biológico tras la oxidación. Las concentraciones de cloruros y sulfatos se mantuvieron entre 1 – 1,5 g/L y 6,5 – 7 g/L

respectivamente. El porcentaje de lodos generado a consecuencia de la neutralización se encontró en un valor medio en torno al 20 % en volumen.

**Tabla 4.17.** Resultados del tratamiento foto-Fenton para las diferentes relaciones  $H_2O_2/DQO$ .

$H_2O_2/DQO$	SALIDA PROCESO FOTO-FENTON					NEUTRALIZACIÓN	
	COT (%)	$Fe_{total}$ (%)	$Fe^{2+}$ (%)	$DBO_5/DQO$	pH	COT (%)	Lodos (% vol.)
0	37,4	-	84	-	2,94	-	20
0,75	74,4	-	47	-	3,10	67,8	18
1,50	79,3	92	32	-	3,03	-	18
2,00	79,9	83	19	0,50	2,93	77,3	18
2,50	84,8	72	12	0,52	3,12	-	20
3,25	84,3	-	6	-	3,12	81,3	24

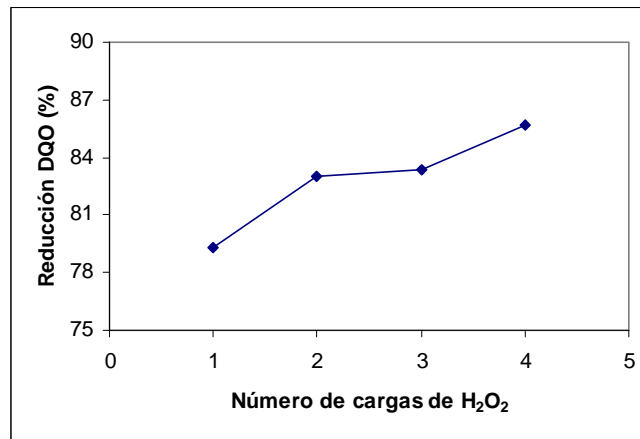
#### 4.3.3.3. Efecto del modo de alimentación del peróxido de hidrógeno

La adición de reactivos puede ser realizada al inicio de la reacción o durante el proceso, lo cual implica cambios en la relación  $H_2O_2/DQO$  empleada. Por este motivo, se estudió la influencia de diferentes formas de añadir el peróxido de hidrógeno una vez determinada la concentración de  $H_2O_2$  óptima en el proceso de oxidación. Manteniendo constante la concentración de hierro y siendo esta cantidad añadida en una sola carga al comienzo de la reacción, la alimentación de peróxido de hidrógeno al sistema se llevó a cabo de las siguientes formas:

- a) Dividiendo la dosis óptima de peróxido de hidrógeno en varias cargas iguales distribuidas en intervalos de tiempo regulares a lo largo del tiempo de reacción (60 min). De esta manera, se realizaron experimentos con dos cargas de reactivo (t = 0 y 30 min), tres cargas (t = 0, 20 y 40 min) y cuatro cargas (t = 0, 15, 30 y 45 min).

- b) Alimentando peróxido de hidrógeno de forma continua al reactor con caudales de 1 mL/min y 2 mL/min.

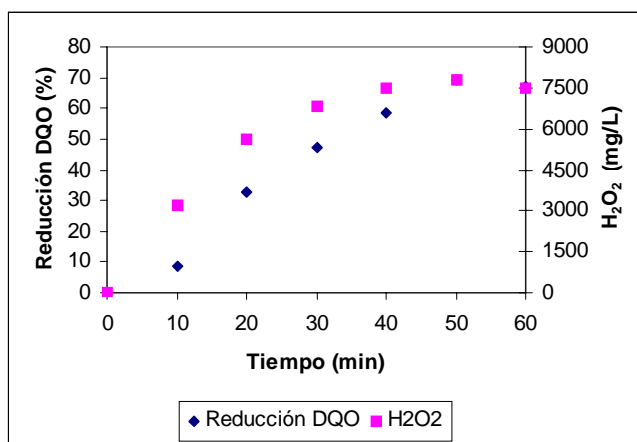
En el primer caso, cuando se añadió el peróxido de hidrógeno en varias cargas, se observó un ligero incremento en el porcentaje final de eliminación de DQO, pasando de un 78 % de reducción al utilizar una única carga inicial a un 86 % cuando se dividió la dosis en cuatro cargas (Figura 4.41). La mejora de la eficacia del proceso cuando se dosifica el reactivo en varias cargas a lo largo de la reacción ha sido recogida en la literatura [Deng, 2007; Zhang et al., 2005]. La explicación pudiera encontrarse en el efecto inhibitor causado sobre la formación de los radicales hidroxilo por un exceso de peróxido de hidrógeno cuando se emplea una gran dosis inicial de reactivo.



**Figura 4.41.** Influencia de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en múltiples cargas en la reducción de DQO ( $Fe^{2+} = 2000$  mg/L, tiempo de reacción = 60 minutos).

Por el contrario, cuando se alimentó el peróxido de hidrógeno en continuo al sistema, se observó un efecto negativo sobre la eficacia del proceso. Al comienzo de la reacción, la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el medio fue muy baja y éste se acumuló en el reactor antes de comenzar la reacción. Empleando un caudal de 1 mL/min, la reducción de DQO fue de un 35 % una vez añadida una cantidad equivalente a la dosis óptima ( $H_2O_2/DQO = 2,00$ ) y de un 67 % a los 60 minutos de comenzar el tratamiento (Figura 4.42). Trabajando con el doble de caudal, estas mismas reducciones fueron del 16 % y 71 % respectivamente. La concentración de peróxido de hidrógeno en el reactor fue baja a tiempos cortos, al contrario de lo que sucedió operando en discontinuo, donde la concentración fue elevada desde la carga inicial, momento en que tuvo lugar la oxidación de manera más intensa. Esta explicación también se sustenta por la alta

formación de espumas en los primeros minutos de la reacción en modo discontinuo debido a la formación de CO<sub>2</sub> por oxidación de la materia orgánica.



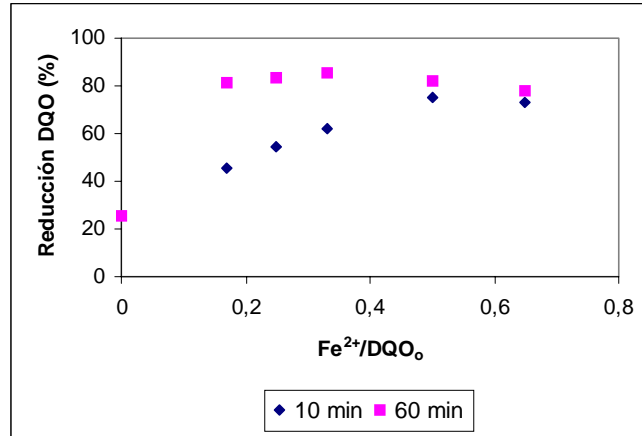
**Figura 4.42.** Reducción de DQO con adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en continuo (Q = 1 mL/min, Fe<sup>2+</sup> = 2000 mg/L).

#### 4.3.3.4. Efecto de la concentración inicial de hierro

El estudio de la influencia de la concentración de hierro en el proceso foto-Fenton se realizó en un rango de relaciones iniciales Fe<sup>2+</sup>/DQO, expresadas en peso, comprendido entre 0 y 0,65 (experimentos *PF4* y *PF7 – PF11*). Una vez más se observó la existencia de una concentración óptima de catalizador por encima de la cual el incremento de la dosis de hierro resultó ineficaz debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas producidas por la presencia de un exceso de Fe<sup>2+</sup>. Los porcentajes de eliminación de DQO fueron similares para todas las relaciones estudiadas, variando entre el 78 % y el 85 %, siendo la máxima reducción de DQO obtenida con la relación Fe<sup>2+</sup>/DQO = 0,33. La influencia del hierro como catalizador de la oxidación de la materia orgánica se vio reflejada más significativamente sobre la cinética del proceso. Si se observan los porcentajes de reducción de DQO alcanzados a los 10 minutos de iniciarse la reacción se puede ver más claramente dicha influencia (Figura 4.43). De nuevo, la etapa posterior de neutralización no representó un incremento de estos porcentajes.

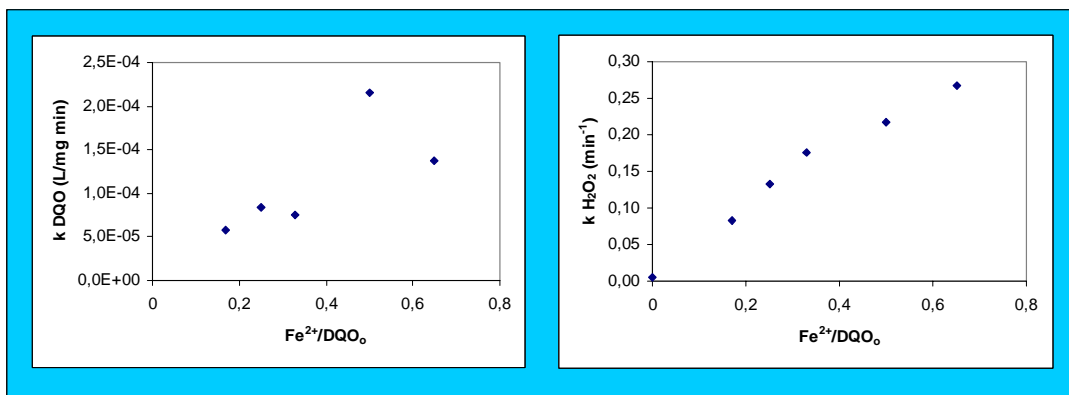
El experimento realizado con Fe<sup>2+</sup>/DQO = 0 corresponde con el sistema de oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, es decir, sin empleo de un catalizador metálico (experimento *PF7*).

Después de 60 minutos de tratamiento con este proceso, la DQO inicial en el lixiviado se redujo en un 26 %. Este porcentaje aumentó hasta el 47 % tras 120 minutos de reacción. Estos resultados supusieron un importante incremento respecto a la oxidación empleando solamente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ya que la inclusión de la radiación provocó la generación de radicales hidroxilo. Sin embargo, respecto al proceso Fenton, el sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presentó una velocidad de oxidación mucho más lenta.



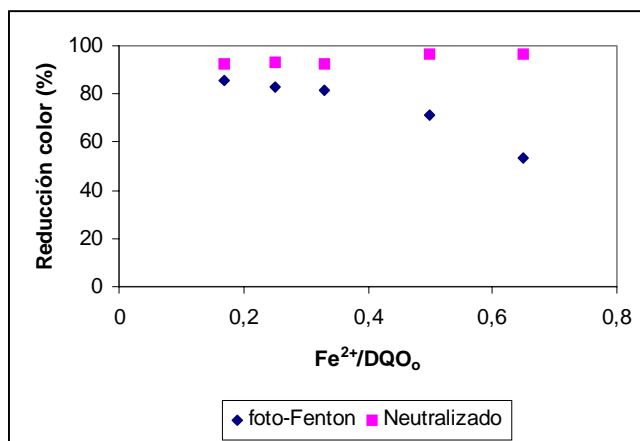
**Figura 4.43.** Efecto de la concentración inicial de hierro en la reducción de DQO para el proceso foto-Fenton.

En cuanto a la cinética correspondiente a la reducción de DQO, se representó mediante una expresión de segundo orden (ecuación 4.3) y los valores calculados para las constantes en las diferentes relaciones estudiadas, obtenidos con valores de  $r^2$  entre 0,87 y 0,98, se muestran la Figura 4.44. Dicha constante presentó un valor máximo para la relación Fe<sup>2+</sup>/DQO aproximadamente igual a 0,50.



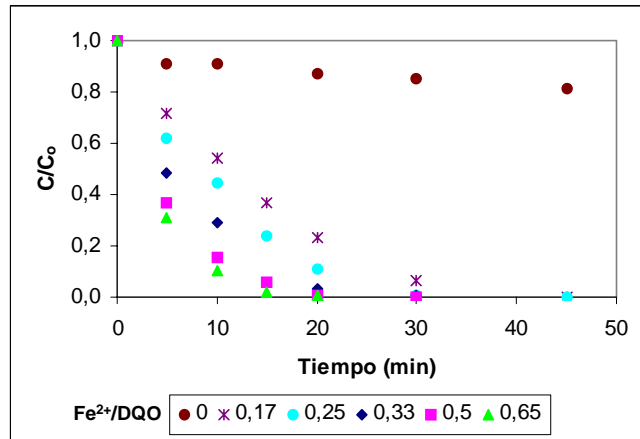
**Figura 4.44.** Efecto de la concentración inicial de hierro en las constantes cinéticas para la reducción de DQO y el consumo de peróxido de hidrógeno.

La eliminación de color al final del tratamiento dependió altamente de la cantidad de hierro empleada, de manera que a mayor concentración inicial de hierro le correspondió una menor reducción. Esto es debido al color “marrón tierra” generado por el hierro disuelto. Tras la neutralización, una vez eliminado el hierro disuelto, los porcentajes de eliminación de color alcanzados variaron entre 93 % y 97 %, resultando un efluente libre de color (Figura 4.45).



**Figura 4.45.** Efecto de la concentración inicial de hierro en la reducción de color en el proceso foto-Fenton.

La velocidad de consumo del peróxido de hidrógeno dependió de la concentración de hierro empleada en cada experimento. En todos los casos planteados, el peróxido residual fue igual a cero al finalizar el proceso (Figura 4.46). Para el ajuste de los datos experimentales, se empleó una cinética de orden uno (ecuación 4.4) y las constantes obtenidas, con coeficientes del ajuste lineal ( $r^2$ ) variando entre 0,95 y 0,99, se muestran en la Figura 4.44, donde puede observarse la influencia del hierro. A mayor dosis de hierro, mayor velocidad de degradación del peróxido de hidrógeno.



**Figura 4.46.** Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la reducción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual en el proceso foto-Fenton.

La Tabla 4.18 muestra los porcentajes de degradación de otros parámetros analizados al final de cada experimento. La concentración de COT presentó reducciones finales en torno al 80 % para todos los casos estudiados. La concentración de amoníaco no mostró alteraciones tras el tratamiento. La ligera disminución del pH al final de proceso indicó la formación de compuestos ácidos, de entre los cuales se identificaron acético, fórmico y oxálico. La concentración de Fe<sup>2+</sup> en disolución al final del proceso aumentó con el incremento del Fe<sup>2+</sup>/DQO. La biodegradabilidad del efluente final aumentó, alcanzando valores comprendidos entre el 46 % y el 72 %, lo cual indica la formación de compuestos orgánicos más biodegradables en comparación con los compuestos presentes inicialmente en el lixiviado bruto. La concentración de cloruros se mantuvo constante en los 1,3 g/L aproximadamente, mientras la concentración de sulfatos varió entre los 6 g/L y 8 g/L respectivamente debido a la fuente de Fe<sup>2+</sup> empleada (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O). El porcentaje en volumen de lodos generado a consecuencia de la neutralización tras un tiempo de 24 horas de estabilización aumentó desde el 15 % obtenido al emplear la concentración de hierro más baja hasta el 25 % alcanzado con la concentración más alta.



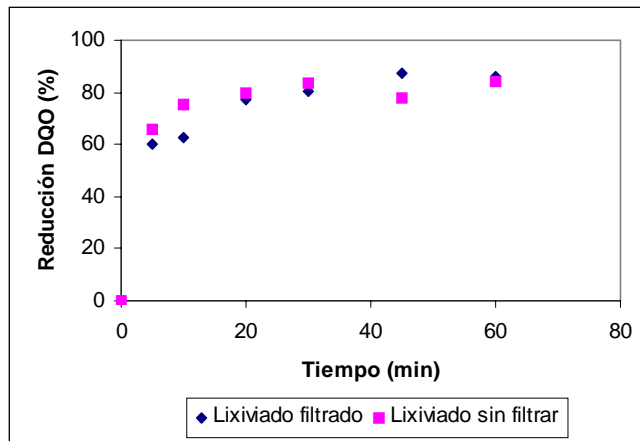
**Tabla 4.18.** Resultados del tratamiento foto-Fenton para las diferentes relaciones  $Fe^{2+}/DQO$ .

$Fe^{2+}/DQO$	SALIDA PROCESO FOTO-FENTON					NEUTRALIZACIÓN	
	COT (%)	$Fe_{total}$ (%)	$Fe^{2+}$ (%)	$DBO_5/DQO$	pH	COT (%)	Lodos (% vol.)
0	38,1	0	0	0,35	2,84	-	0
0,17	80,6	79	17	0,72	3,04	-	15
0,25	72,6	90	19	0,60	3,02	69,6	16
0,33	79,9	83	19	0,50	2,93	77,3	18
0,50	78,9	67	14	0,46	2,91	-	24
0,65	76,8	47	15	-	2,97	-	25

#### 4.3.3.5. Influencia de otras variables de operación

- Efecto de la etapa inicial de filtración

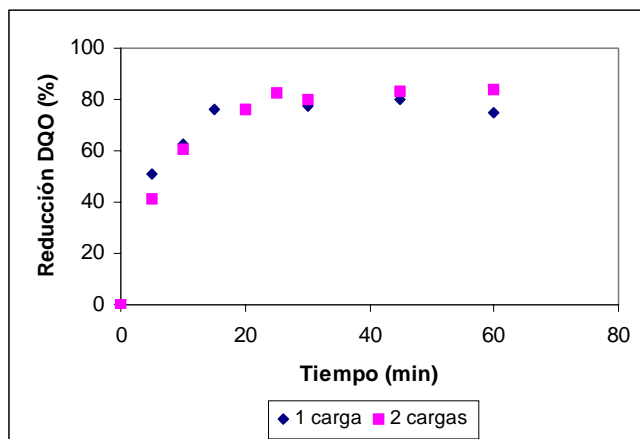
La presencia de sólidos en suspensión puede tener una mayor influencia sobre el proceso al trabajar con radiación ultravioleta, ya que pueden inhibir su penetración en la disolución. Para investigar el efecto de esta variable, se realizaron experimentos en las mismas condiciones de operación partiendo del lixiviado bruto filtrado y sin filtrar (experimentos *PF13* y *PF4*). Los resultados se muestran en la Figura 4.47 donde se aprecia una evolución en la eliminación de DQO muy parecida para ambos casos, alcanzando un 85 % a los 60 minutos. Una posible explicación es el fuerte color del lixiviado bruto, que permanece tras la filtración, y la formación de precipitados en la etapa de acidificación cuya aparición anula el posible efecto positivo de la filtración inicial del lixiviado.



**Figura 4.47.** Influencia de la etapa inicial de filtración en el proceso foto-Fenton.

- Efecto de una segunda dosis de peróxido de hidrógeno

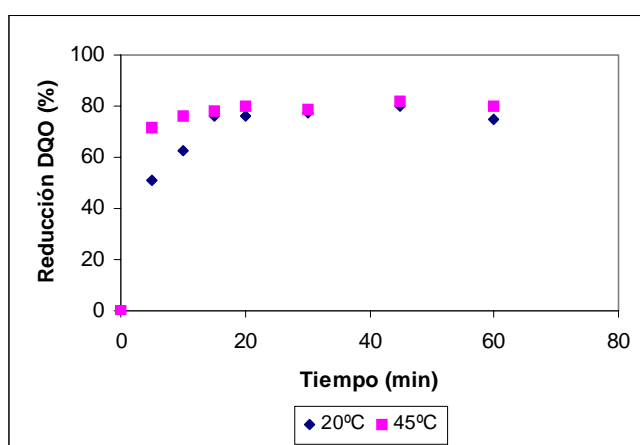
Los análisis efectuados en los experimentos anteriores han puesto de manifiesto que el reactivo limitante o que se agotó en primer lugar fue el peróxido de hidrógeno. Mientras aun existía  $\text{Fe}^{2+}$  en la disolución y materia orgánica para oxidar, la primera dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se agotó a los 30 minutos de tratamiento. Siendo así, se realizó un nuevo experimento añadiendo una segunda carga de peróxido de hidrógeno a los 20 minutos buscando un mayor grado de desarrollo de la reacción y que ésta no fuera la causa que provoque su detención (experimentos *PF14* y *PF4*). La Figura 4.48 recoge los resultados obtenidos en estas condiciones y los compara con el caso de una única dosis de reactivo. La reducción final de DQO fue de un 83 % frente a un 80 % al utilizar dos y una carga de  $\text{H}_2\text{O}_2$  respectivamente. Un mayor consumo de reactivo no provocó cambios significativos en el rendimiento del proceso.



**Figura 4.48.** Influencia de una segunda carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el proceso foto-Fenton.

- Efecto de la temperatura

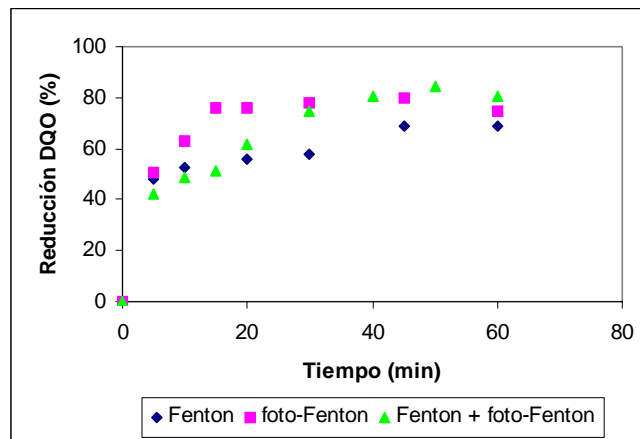
Como ya se ha mencionado anteriormente, la temperatura normalmente incrementa la velocidad de las reacciones catalíticas. Para verificar este efecto positivo, se llevó a cabo un experimento a 45 °C y se comparó con los resultados obtenidos a 20 °C (experimentos *PF15* y *PF4*) (Figura 4.49). La eficacia final, con porcentajes superiores al 80 %, no se vio afectada por el cambio de temperatura. Sin embargo, se obtuvo un incremento de la cinética de la reacción a alta temperatura, como demuestra el 71 % de reducción alcanzado a los 5 minutos de iniciar la reacción a 45 °C mientras este porcentaje tan solo era del 51 % cuando se trabajó a 20 °C.



**Figura 4.49.** Influencia de la temperatura en el proceso foto-Fenton.

- Tratamiento foto-Fenton del efluente del proceso Fenton

En último lugar, se realizó un experimento combinando el proceso Fenton y el proceso foto-Fenton. Inicialmente se comenzó tratando el lixiviado mediante Fenton y, después de 20 minutos, se encendió la lámpara UV, pasando a realizar un tratamiento foto-Fenton. Con este tipo de procedimiento se pretende conseguir aprovechar las ventajas de ambos procesos y conseguir un ahorro de consumo eléctrico al mantener encendida la lámpara durante menos tiempo. En la Figura 4.50 se observan los datos de reducción de DQO con el tiempo para este experimento, más los resultados obtenidos mediante el proceso Fenton y el proceso foto-Fenton de forma individual (experimentos *PF16*, *PF4* y *F22*). El experimento siguió el mismo transcurso que el proceso Fenton hasta el minuto 20, donde al incluir la radiación UV, comenzó a aumentar la eficacia. Tras 40 minutos, la reducción se igualó a la obtenida mediante el proceso foto-Fenton. En conclusión, se mejoró la eficacia con respecto al tratamiento Fenton, igualando la obtenida mediante foto-Fenton, pero con una cinética más lenta.



**Figura 4.50.** Influencia de la combinación del proceso Fenton y del proceso foto-Fenton.

#### **4.3.3.6. Resumen de resultados del tratamiento foto-Fenton**

Los resultados experimentales obtenidos a escala de laboratorio para el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU realizados mediante el tratamiento foto-Fenton (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de oxidación permiten extraer las siguientes conclusiones:

- Se obtuvieron las mejores condiciones de operación expresadas como las relaciones iniciales en peso H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DQO = 2,00 y Fe<sup>2+</sup>/DQO = 0,33. Con estas concentraciones de reactivos se lograron alcanzar las máximas reducciones de DQO, próximas a un valor del 85 %, con un tiempo de reacción de 60 minutos y trabajando a un pH inicial igual a 3,0 y a una temperatura de 20 °C.
- La cinética de consumo del peróxido de hidrógeno se ajustó a una expresión de primer orden y la reducción de la concentración de DQO siguió una cinética de orden dos. El incremento de la temperatura y la concentración de Fe<sup>2+</sup> influyeron en la cinética del proceso.
- La etapa de neutralización, hasta un valor de pH = 7,0 – 8,0 empleando NaOH concentrado, permitió eliminar el hierro en disolución y reducir el color en porcentajes por encima del 95 %.
- Se comprobó la existencia en el efluente tratado de una fracción de materia orgánica recalcitrante al proceso de oxidación, compuesta entre otros por ácidos orgánicos de cadena corta. El nitrógeno amoniacal presente en el lixiviado también resultó ser resistente a la oxidación foto-Fenton. El efluente final poseía un mayor grado de biodegradabilidad que el correspondiente al lixiviado inicial.
- La combinación del proceso Fenton y el proceso foto-Fenton presentó resultados positivos, pues también consiguió alcanzar altos porcentajes de eliminación de DQO pero empleando la radiación ultravioleta durante un periodo de tiempo más reducido.

El experimento con las mejores condiciones de operación se llevó a cabo por triplicado con el fin de poder determinar el error experimental. Partiendo de tres muestras diferentes de lixiviado bruto y trabajando en las mismas condiciones de operación se calculó una desviación media del 13,35 % para el tratamiento foto-Fenton, según la ecuación 4.7.

La caracterización del efluente final obtenido tras el tratamiento foto-Fenton del lixiviado bajo las mejores condiciones de operación encontradas y tras la etapa de neutralización se muestra en la Tabla 4.19. Con el fin de obtener un efluente admisible a vertido directo a aguas superficiales, se hace necesaria la combinación con otros tratamientos adicionales capaces de reducir el contenido en materia orgánica, amoníaco y sulfatos.

**Tabla 4.19.** Caracterización del efluente de salida del proceso foto-Fenton y de la neutralización en las condiciones óptimas de tratamiento.

PARÁMETRO	SALIDA PROCESO FOTO- FENTON		NEUTRALIZACIÓN	
	Valor promedio	Reducción (%)	Valor promedio	Reducción (%)
DQO (mg/L)	399	84	374	85
COT (mg/L)	140	77	124	80
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	0	100	-	-
Color (cm <sup>-1</sup> )	22,3	82	9,2	93
Fe <sub>total</sub> (mg/L)	606	-	3,5	-
Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	137	-	-	-
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	1008	-	1008	-
pH	2,93	-	7,76	-
Cl <sup>-</sup> (g/L)	1398	-	1354	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	6481	-	6131	-
Lodos (% vol.)	-	-	18	-

#### 4.3.4. COMPARACIÓN DE POAs

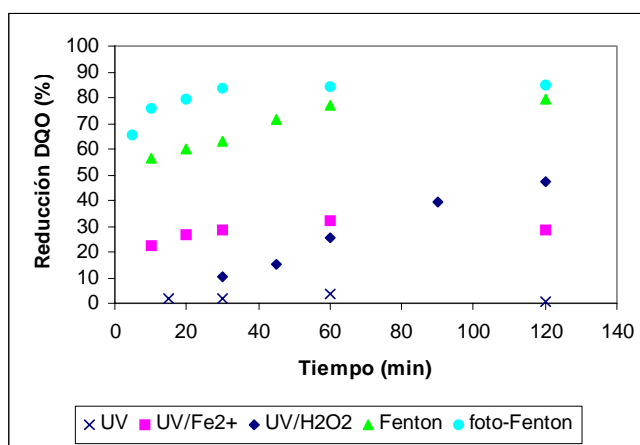
A lo largo de la experimentación, se trató el lixiviado de vertedero de RSU mediante varios POAs como UV, UV/Fe<sup>2+</sup>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y foto-Fenton (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). En este apartado se llevará a cabo una comparación de las eficacias de estos procesos en la reducción de DQO y eliminación de color. Además se realizará un estudio cinético y una estimación de los costes de operación para los diferentes sistemas empleados.

##### 4.3.4.1. Eficacias de los diferentes POAs

La Figura 4.51 muestra la reducción de DQO obtenida mediante la aplicación de los diferentes tipos de POAs. Previamente, también se comprobó la inapreciable eficacia de la oxidación mediante peróxido de hidrógeno. Los resultados muestran la baja eficacia del sistema que empleó fotólisis directa mediante radiación ultravioleta. El rendimiento del sistema utilizando la combinación UV/Fe<sup>2+</sup> fue similar al obtenido empleando Fe<sup>2+</sup> como agente coagulante. La generación de radicales OH· mediante el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mejoró los resultados respecto a los anteriores sistemas. Las mejores eficacias se alcanzaron con el proceso Fenton, y especialmente, foto-Fenton pues se aumentaron las vías de generación de radicales al combinar catalizador y radiación UV. El orden de los procesos de mayor a menor eficacia fue el siguiente:

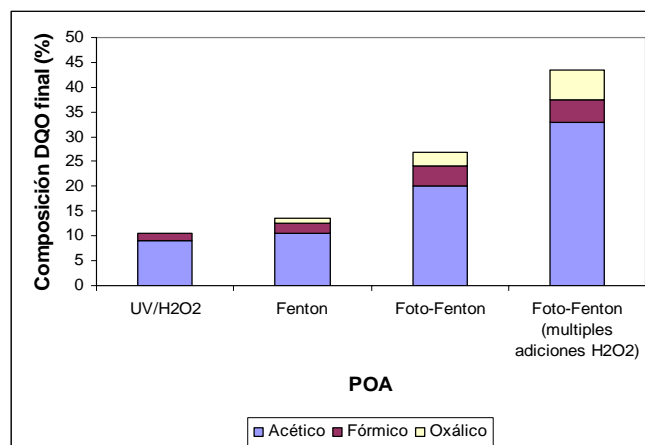
Foto-Fenton (85 %) > Fenton (78 %) > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (47 %) > UV/Fe<sup>2+</sup> (32 %) > UV (3%)

□



**Figura 4.51.** Comparación de la reducción de DQO mediante diferentes POAs.

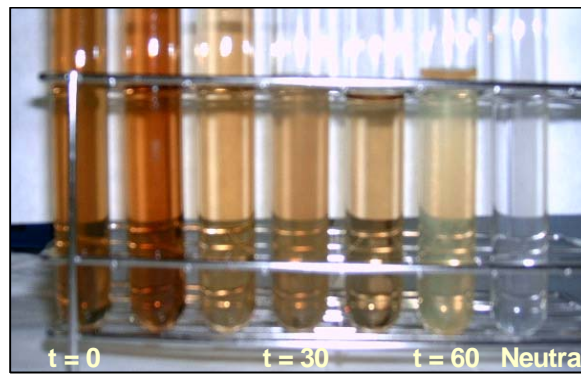
Los productos de oxidación que permanecen en el efluente final son principalmente ácidos orgánicos de cadena corta, difíciles de oxidar [Lopez *et al.*, 2004]. La concentración de los ácidos orgánicos identificados al final del proceso: acético, fórmico y oxálico, fue convertida en la concentración de DQO equivalente de acuerdo a la estequiometría de la reacción de oxidación correspondiente. La Figura 4.52 muestra los valores finales obtenidos para diferentes POAs. Puede verse que, cuanto mayor fue la reducción de DQO alcanzada, mayor fue el porcentaje final de ácidos orgánicos. Al finalizar el proceso foto-Fenton, estos ácidos supusieron hasta un 44 % de DQO. El resto debería corresponder a otros compuestos más complejos no identificados y procedentes de la composición inicial del lixiviado bruto. Una mejor caracterización del efluente ayudaría al diseño de un tratamiento combinado para lograr una mayor eliminación de la materia orgánica.



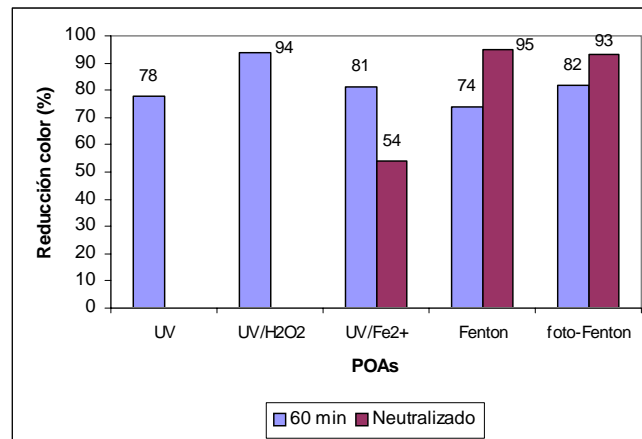
**Figura 4.52.** Porcentaje final de DQO correspondiente a ácidos orgánicos en diferentes POAs.

En cuanto a la eliminación del color durante la oxidación, aquellos procesos que emplearon hierro como catalizador se vieron desfavorecidos, pues el metal en disolución aportó color al efluente, y requirieron de la posterior etapa de neutralización para alcanzar un alto porcentaje de reducción de dicho parámetro (93 - 95 %). La Figura 4.53 muestra la disminución del color en las muestras tomadas a diferentes intervalos de tiempo durante la oxidación del lixiviado mediante el proceso foto-Fenton. El sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcanzó, sin embargo, reducciones similares (94 %) al final de la oxidación sin necesidad de esta etapa adicional. La disminución de la reducción de color en el experimento UV/Fe<sup>2+</sup> tras la neutralización se debió a la aparición en medio alcalino de compuestos de Fe<sup>2+</sup> coloreados, más difíciles de precipitar que los compuestos de Fe<sup>3+</sup>. Los porcentajes obtenidos para los distintos POAs se recogen en la Figura 4.54.





**Figura 4.53.** Reducción de color mediante el proceso foto-Fenton.



**Figura 4.54.** Comparación de la eliminación de color mediante diferentes POAs.

#### 4.3.4.2. Estudio cinético

La cinética de degradación de la concentración de DQO durante los diferentes tratamientos se ajustó a una expresión de segundo orden (ecuación 4.8) para todos los casos estudiados.

$$\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad (\text{ec 4.8})$$

La ecuación 4.8 puede ser integrada dando paso a la ecuación 4.9, y de la pendiente de la gráfica resultante del ajuste lineal, se calculó el valor de la constante cinética (k).

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (\text{ec 4.9})$$

Dichas constantes cinéticas así como los tiempos necesarios para lograr una reducción del 50 % de la DQO inicial se muestran en la Tabla 4.20. Para el proceso foto-Fenton se obtuvo, como ya se ha mencionado anteriormente, la cinética de oxidación más rápida de entre todos los POAs estudiados. Esta cinética, como ya se ha visto anteriormente, podría ser acelerada mediante el incremento de la temperatura.

**Tabla 4.20.** Constantes cinéticas de segundo orden.

POAs	k (L/mg min)	t <sub>1/2</sub> (min)	r <sup>2</sup>
UV	2,7·10 <sup>-6</sup>	320,67	0,87
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,2·10 <sup>-6</sup>	148,44	0,94
Fenton	1,6·10 <sup>-5</sup>	20,35	0,94
Foto-Fenton	7,5·10 <sup>-5</sup>	5,25	0,83

#### 4.3.4.3. Estimación de costes

La evaluación de costes es uno de los aspectos más importantes en el tratamiento de aguas residuales. El total de los costes está representado por la suma de los costes de capital, operación y mantenimiento. A gran escala, los costes dependen fuertemente de la naturaleza y concentración del agua residual, del flujo a tratar y de la configuración del reactor.

En esta sección, se realizó una estimación preliminar de los costes de operación teniendo en cuenta el coste de los reactivos químicos y de la energía eléctrica consumida por la lámpara UV para alcanzar una reducción igual al 90 % de la DQO en los diferentes tratamientos empleados. Los precios de los reactivos y de la electricidad se listan en la Tabla 4.21 [Azbar *et al.*, 2004; Saritha *et al.*, 2007].

**Tabla 4.21.** Precio de los reactivos y de la electricidad.

Reactivo	Base	Precio (€)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	kg	0,74
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	kg	0,14
Electricidad	kWh	0,0765

Para evaluar el coste de la energía en los procesos que utilizan radiación UV se empleó el parámetro EE/O (*electrical energy per order*), descrito mediante la siguiente fórmula (ecuación 4.10) [Bolton, 2001]:

$$EE/O \text{ (kWh/L)} = \frac{P \times t}{60 \times V \times \log\left(\frac{C_o}{C}\right)} \quad (\text{ec 4.10})$$

donde P es la potencia de la lámpara UV (kW), V es el volumen de agua tratado (L), t es el tiempo (min), C<sub>o</sub> y C son la concentración inicial y final respectivamente.

Los costes de operación resultantes estimados para cada proceso se muestran en la Tabla 4.22. La fotólisis directa supuso los costes más elevados, debido a su lenta cinética, por encima del doble de los costes correspondientes al proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El proceso Fenton mostró los costes de operación menores para llevar a cabo el tratamiento, pero el proceso foto-Fenton con una cinética mayor, tuvo unos costes bastantes próximos a los de este último. Además, los costes del proceso foto-Fenton podrían verse reducidos de manera importante en caso de emplearse la energía solar como fuente de la radiación UV.

**Tabla 4.22.** Costes de operación de varios POAs.

POAs	Coste (€m <sup>3</sup> )
UV	552
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	262
Fenton	9
Foto-Fenton	15

#### 4.3.4.4. Comparación Fenton vs. Foto-Fenton

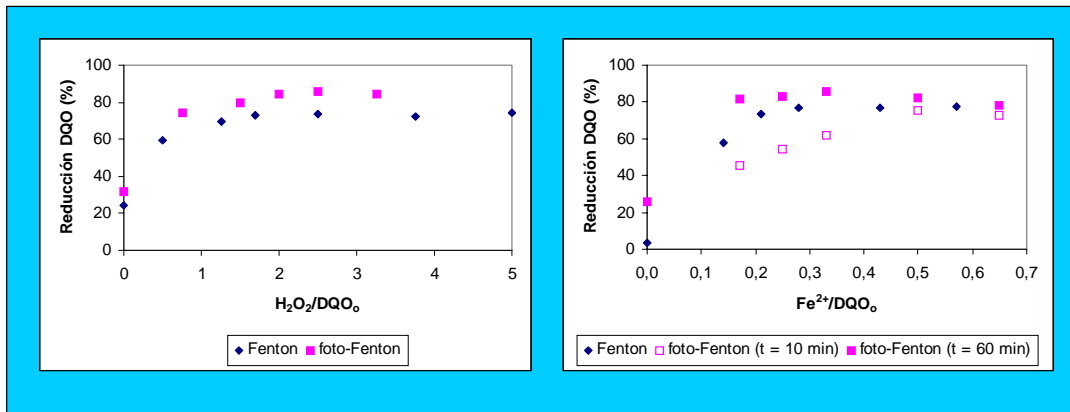
Como se ha destacado anteriormente, el proceso Fenton y el proceso foto-Fenton resultaron ser los POAs más eficaces para el tratamiento de lixiviados de vertedero, razón por la cual se realizó un estudio más detallado de la influencia de las variables de operación en ambos sistemas de oxidación y se establecieron las mejores condiciones de operación para los dos tratamientos, que se recogen en la Tabla 4.23.

**Tabla 4.23.** Condiciones de operación óptimas para los tratamientos Fenton y foto-Fenton.

Proceso	CONDICIONES DE OPERACIÓN ÓPTIMAS		Máxima reducción de DQO (%)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO <sub>0</sub>	Fe <sup>2+</sup> /DQO <sub>0</sub>	
Fenton	1,70	0,28	78
Foto-Fenton	2,00	0,33	85

Comparando la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DQO<sub>0</sub>) en estos procesos, se observó un valor óptimo a partir del cual el incremento de la dosis de reactivo no supuso una mejora de la eficacia del proceso. La Figura 4.55 muestra como para una misma concentración de peróxido, la reducción de DQO alcanzada fue mayor trabajando con el proceso foto-Fenton o, como para conseguir un mismo porcentaje de reducción, la cantidad de reactivo necesaria fue menor.

Similares resultados se obtuvieron al comparar la influencia de la concentración de catalizador en los dos procesos. En el caso del hierro, también aparece un valor óptimo de la concentración y las reducciones fueron más importantes empleando el proceso foto-Fenton (Figura 4.55). La influencia de la dosis de hierro en la cinética fue especialmente relevante en el proceso foto-Fenton.



**Figura 4.55.** Comparación de la reducción de DQO mediante los procesos Fenton y foto-Fenton.

Este incremento en el rendimiento debido a la presencia de radiación ultravioleta en el proceso foto-Fenton se debe a: (i) la generación de mayor número de radicales hidroxilo mediante la fotólisis del peróxido de hidrógeno y (ii) la fotodegradación de los complejos de  $Fe^{3+}$ , favoreciendo el ciclo de regeneración de  $Fe^{2+}$  en la disolución.

#### **4.4. RESULTADOS DEL ESTUDIO A ESCALA DE PLANTA PILOTO**

Este apartado recoge los resultados obtenidos en el tratamiento de lixiviados de vertedero RSU a escala de planta piloto. La viabilidad del tratamiento combinando oxidación Fenton, neutralización y ultrafiltración se analizó a escala de planta piloto, tanto con funcionamiento en discontinuo como en continuo. Se investigaron la eficacia de las distintas etapas del proceso y la influencia de las variables de operación más importantes.

El tratamiento Fenton ha sido estudiado ampliamente para diversos tipos de aguas residuales en investigaciones a escala de laboratorio. Sin embargo, la información disponible de esta tecnología para trabajos realizados en planta piloto es escasa [Zhang *et al.*, 2006]. Yoon *et al.* (2002) estudiaron el tratamiento de lixiviados de vertedero en planta piloto combinando procesos biológicos y oxidación Fenton. Tambosi *et al.* (2006) analizaron el tratamiento en planta piloto de aguas residuales de la industria papelería mediante un proceso Fenton-like.

Tras el estudio llevado a cabo a escala de laboratorio en el cual se comprobó la viabilidad y alta eficacia del empleo de POAs como Fenton o foto-Fenton para el tratamiento de lixiviados de vertedero, se trasladó el estudio a escala de planta piloto para realizar el tratamiento *in-situ* de los lixiviados mediante un proceso integrado que combinó la oxidación Fenton con la ultrafiltración con membranas sumergidas.

En un primer lugar, se analizó el comportamiento del sistema y la influencia de las principales variables de operación trabajando en modo discontinuo, para posteriormente, comprobar el correcto funcionamiento de la planta en modo continuo en las mejores condiciones de operación definidas en la anterior etapa.

Los resultados descritos en este cuarto apartado del capítulo 4 han dado lugar a la publicación de un artículo en una revista internacional del ámbito de la Ingeniería Química: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Dicho artículo se adjunta en esta memoria formando parte del capítulo 7.

#### 4.4.1. VIABILIDAD DEL TRATAMIENTO. OPERACIÓN EN MODO DISCONTINUO.

##### 4.4.1.1. Introducción. Planteamiento de experimentos.

Con el objetivo de confirmar la influencia de las principales variables de operación en el proceso Fenton a escala de planta piloto, se llevaron a cabo varios experimentos trabajando en modo discontinuo variando las dosis tanto de peróxido de hidrógeno como de hierro, y tomando también en consideración los resultados recogidos en la experimentación en laboratorio. Las condiciones de operación en cada uno de estos experimentos realizados se recogen en la Tabla 4.24. Todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado resultando un error experimental inferior al 6 %. Este porcentaje, menor que el obtenido en el trabajo de laboratorio, se debe al empleo de un lixiviado bruto con iguales características iniciales en todos los casos planteados, evitando así el error asociado a la variabilidad de la composición de partida.

**Tabla 4.24.** Condiciones de operación para el tratamiento Fenton en modo discontinuo a escala de planta piloto (tiempo de reacción = 60 min, pH<sub>0</sub> = 3,0).

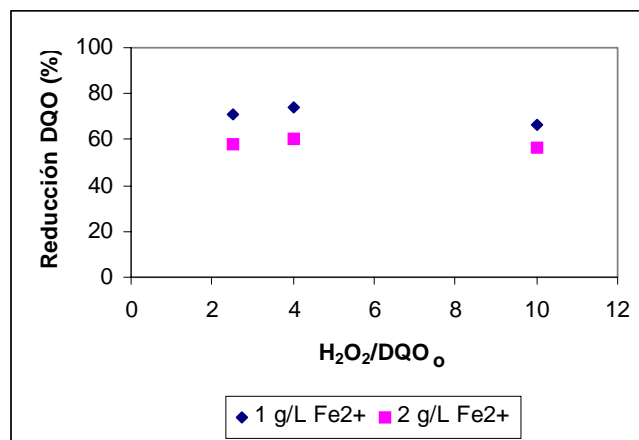
Experimento	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO <sub>0</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> (g/L)
<i>PP – D1</i>	2,5	3,75	1
<i>PP – D2</i>	4	6	
<i>PP – D3</i>	10	10	
<i>PP – D4</i>	2,5	1,875	2
<i>PP – D5</i>	4	3	
<i>PP – D6</i>	10	5	

##### 4.4.1.2. Resultados de la etapa Fenton

La eficacia del proceso Fenton se evaluó a través de la reducción de la materia orgánica, expresada en forma de DQO. La influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, estudiada en un rango de relaciones másicas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DQO<sub>0</sub> de 2,5

a 10, se muestra en la Figura 4.56. En este rango de trabajo, la relación de partida  $H_2O_2/DQO$  apenas afectó al porcentaje final de DQO eliminada cuando la reacción se llevó a cabo con una concentración de hierro constante. De tal forma que para 2 g/L  $Fe^{2+}$ , la reducción de DQO a los 60 minutos de operación se encontró entre el 57 % y el 61 % para las diferentes relaciones empleadas. La escasa influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la eficacia del proceso podría ser debida a la presencia en el lixiviado o formación durante la reacción de una fracción de materia orgánica que no es susceptible de oxidación mediante el proceso Fenton.

Los porcentajes de eliminación de DQO mejoraron hasta alcanzar un 74 % cuando la concentración de hierro utilizada fue de 1 g/L. El aumento de la relación  $H_2O_2/Fe^{2+}$  podría dar paso a un papel más predominante de la oxidación frente a la coagulación [Neyens y Baeyens, 2003; Deng, 2007]. El empleo de una menor cantidad de hierro también evitaría el posible efecto inhibitor de la presencia de un exceso de hierro en disolución, dando paso a la formación de iones  $Fe^{3+}$  cuya velocidad de regeneración a la forma activa del catalizador ( $Fe^{2+}$ ) es mucho más lenta que la conversión a la inversa de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ . Es decir, el  $Fe^{2+}$  se consume rápidamente mientras que su regeneración es mucho más lenta. Además, el uso de bajas concentraciones de catalizador dio lugar a la generación de una cantidad menor de lodos al final del proceso. Por lo tanto, la máxima reducción de DQO (74 %) se obtuvo trabajando con 1 g/L  $Fe^{2+}$  y una relación  $H_2O_2/DQO_0 = 4$ , condiciones que se asumieron como las óptimas dentro del rango de variables de operación estudiado.



**Figura 4.56.** Reducción de DQO en el proceso Fenton para los experimentos en modo discontinuo.



Comparando los resultados del proceso Fenton a escala de planta piloto con los obtenidos anteriormente a escala de laboratorio, observamos que las máximas eficacias alcanzadas en ambos casos fueron muy similares (74 y 78 % de reducción de la DQO respectivamente) manteniendo la relación inicial  $H_2O_2/Fe^{2+}$  empleada en un valor igual a 6.

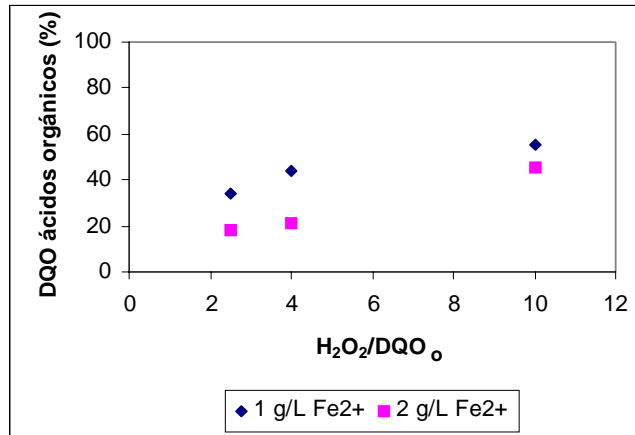
Durante el proceso de oxidación, los compuestos orgánicos presentes inicialmente en el lixiviado se transformaron en formas más simples y más fácilmente biodegradables. Un grupo importante de compuestos orgánicos que generalmente aparece en el efluente final y son recalcitrantes a un proceso de oxidación tipo Fenton son los ácidos orgánicos de cadena corta. La disminución del pH a lo largo del proceso fue un indicador de la formación de este tipo de compuestos.

Al igual que en el estudio a escala de laboratorio, se determinó la concentración de estos ácidos orgánicos de cadena corta en el efluente de salida del proceso para los diferentes experimentos realizados. Acético, fórmico y oxálico fueron los tres ácidos cuya presencia se detectó en el efluente del proceso Fenton, mostrándose el ácido fórmico como el más resistente a la oxidación. La concentración medida de cada uno de estos ácidos se transformó en su concentración equivalente de DQO; calculando por medio de la suma de las DQOs correspondientes a estos tres ácidos el porcentaje del valor de la DQO final que se puede atribuir a este tipo de compuestos (ecuaciones 4.11 y 4.12):

$$DQO_{\text{ácidos}} = C_{\text{acético}} \times 1,07 + C_{\text{fórmico}} \times 0,35 + C_{\text{oxálico}} \times 0,18 \quad (\text{ec } 4.11)$$

$$DQO_{\text{ácidos}} (\%) = \frac{DQO_{\text{ácidos}} (\text{mg/L})}{DQO_{\text{total}} (\text{mg/L})} \times 100 \quad (\text{ec } 4.12)$$

Una mayor conversión de la materia orgánica del lixiviado en compuestos más susceptibles de ser biodegradados será indicada mediante un valor mayor de la cantidad de ácidos orgánicos formados como productos finales del proceso de oxidación. La Figura 4.57 muestra el porcentaje de la DQO final atribuido a los ácidos en los diferentes experimentos realizados. Puede observarse que la cantidad final de ácidos orgánicos aumentó, hasta alcanzar un 55 % de la DQO, con el incremento de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.



**Figura 4.57.** Contribución de los ácidos orgánicos de cadena corta al valor final de DQO tras el proceso Fenton para los experimentos en modo discontinuo.

#### 4.4.1.3. Resultados de la etapa de neutralización

El hierro añadido en el proceso Fenton como catalizador debe ser eliminado del efluente final después de la reacción por lo que es necesaria una etapa de neutralización. En este estudio, se seleccionó un  $pH = 7,0$  para llevar a cabo la precipitación del hierro, alcanzado mediante la adición de una disolución de NaOH al 50 % p/v.

Durante esta etapa, el hierro es precipitado y consecuentemente, la materia orgánica asociada al hierro puede ser eliminada de la disolución mediante el fenómeno de la coagulación. La reducción de DQO obtenida en la etapa de neutralización varió entre el 10 % y el 18 % respecto a la concentración del efluente de salida del reactor Fenton bajo las diferentes condiciones de operación utilizadas. Esta baja eficacia podría ser debida a la dificultad para precipitar compuestos de bajo peso molecular como el tipo de productos resultantes de la oxidación Fenton [Yoon *et al.*, 2002; Deng, 2007].

#### 4.4.1.4. Resultados de la etapa de ultrafiltración

Tras la etapa de neutralización es necesario eliminar los precipitados formados con el fin de obtener un efluente final libre de sólidos e incoloro. En este estudio, la ultrafiltración mediante membranas sumergidas se aplicó como alternativa a los tanques de sedimentación tradicionales. Esta tecnología tiene bajos requerimientos de espacio debido a su diseño modular, elevadas capacidades de tratamiento y altas eficacias en la separación sólido – líquido, incluso en partículas de bajo tamaño.

Durante la experimentación en discontinuo, la unidad de ultrafiltración trabajó con caudales de permeado entre 30 y 50 L/h, obteniendo un efluente incoloro (Figura 4.58), libre de sólidos en suspensión y con una concentración de hierro inferior a 1 mg/L. La concentración de DQO a la salida se mantuvo entre 350 y 400 mg/L, lo cual supuso una reducción total en torno al 80 %. Las membranas sumergidas mostraron un buen comportamiento sin problemas de ensuciamiento y manteniendo un flujo de permeado constante. La cantidad total de sólidos en el tanque de rechazo aumentó hasta valores superiores a 10 g/L después de 50 horas de funcionamiento de la unidad de ultrafiltración sin verse incrementada la presión transmembrana (PTM) que permaneció constante en un valor aproximado de 10 psi.



(a) Tanque de ultrafiltración



(b) Tanque de permeado

**Figura 4.58.** Reducción de color en la etapa de ultrafiltración.

La caracterización del efluente final obtenido tras el tratamiento del lixiviado en planta piloto en las mejores condiciones de operación encontradas se recoge en la Tabla 4.25. Los valores de los diferentes parámetros a la salida de la planta piloto fueron similares a los obtenidos previamente en el trabajo de laboratorio. Teniendo en cuenta que la concentración de DQO en el efluente de salida fue superior al valor límite mostrado en la legislación española para la descarga a aguas superficiales y el aumento de la biodegradabilidad tras el tratamiento, se consideró la aplicación de un proceso biológico como una buena opción para cerrar el tratamiento, posibilitando a su vez la reducción del contenido en nitrógeno amoniacal, segundo contaminante más importante en el lixiviado tras la materia orgánica.

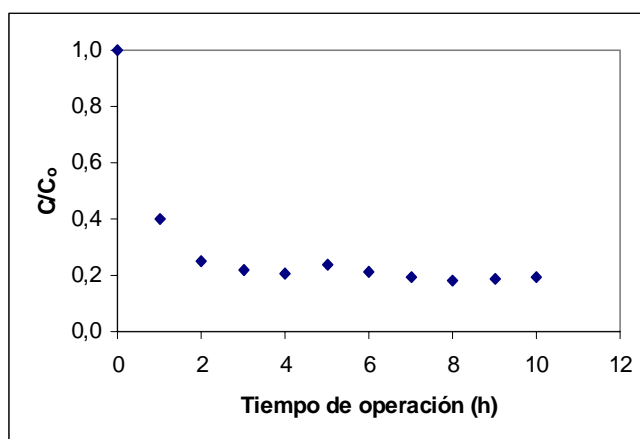
**Tabla 4.25.** Caracterización del efluente de salida de la planta piloto en las condiciones óptimas de tratamiento.

PARÁMETRO	EFLUENTE FINAL	
	Valor	Reducción (%)
DQO (mg/L)	350 - 400	75 - 80
COT (mg/L)	200 - 250	80 - 85
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	0	100
Color (cm <sup>-1</sup> )	10 - 20	95 - 99
Fe <sub>total</sub> (mg/L)	< 0,5	99
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	1000 - 1200	0 - 10
Cl <sup>-</sup> (g/L)	1,7 - 2,0	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	7,5 - 8,0	0
STS (mg/L)	0	100
pH	7 - 8	

#### 4.4.2. OPERACIÓN EN MODO CONTINUO

Una vez comprobado el buen comportamiento del sistema y definidas las mejores condiciones de operación en funcionamiento en discontinuo, se testó la eficacia del tratamiento integrado por medio del funcionamiento en continuo de la planta piloto para una capacidad media de 50 L/h.

En la oxidación Fenton, se ajustaron los caudales de los reactivos para trabajar en las condiciones óptimas de operación determinadas en la etapa anterior: 13 mL/min  $H_2O_2$  35 % p/p y 42 mL/min  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  100 g/L. La evolución de la concentración de DQO a la salida del reactor con el tiempo se muestra en la Figura 4.59. Se observa como, operando en modo continuo, la reducción en el efluente del proceso Fenton se estabilizó en torno al 80 % (350 – 400 mg/L de DQO) en las condiciones de trabajo empleadas. Este porcentaje fue muy similar al obtenido en modo discontinuo, quedando así probada la viabilidad del tratamiento a escala de planta piloto operando en continuo.



**Figura 4.59.** DQO en el efluente del reactor Fenton durante el funcionamiento en continuo (tiempo de residencia = 120 minutos, pH = 3,0).

Nuevamente, las posteriores etapas de neutralización y ultrafiltración permitieron la obtención de un efluente de salida libre de sólidos en suspensión, sin presencia de hierro o peróxido de hidrógeno residual e incoloro.

Los problemas no resueltos para la completa depuración del lixiviado consistían en reducir hasta los límites de vertido el contenido en materia orgánica y eliminar el nitrógeno amoniacal, segundo contaminante más importante, problemas que podrían resolverse mediante la combinación con un posterior proceso de tipo biológico.

#### 4.4.3. ESTIMACIÓN DE COSTES

Se realizó una estimación preliminar de los costes de operación en el tratamiento en continuo en planta piloto, considerando los costes correspondientes a los reactivos y los costes del consumo eléctrico de los diferentes elementos de la planta.

Tomando como base de cálculo una capacidad de tratamiento de 50 L/h, y para las condiciones óptimas de operación encontradas, se calcularon los consumos de hierro y de peróxido de hidrógeno. Se debe tener en cuenta que los costes de los reactivos serán proporcionales a la carga orgánica eliminada. En el apartado de consumo eléctrico se tuvieron en cuenta las diferentes bombas y agitadores que integran la planta piloto. La Tabla 4.26 muestra el coste estimado para el tratamiento del lixiviado en planta piloto.

**Tabla 4.26.** Costes de operación del tratamiento de lixiviados en planta piloto.

Reactivo	Precio	Consumo	Coste
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,74 €/kg	17,6 kg/m <sup>3</sup>	13 €/m <sup>3</sup>
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,14 €/kg	5 kg/m <sup>3</sup>	0,7 €/m <sup>3</sup>
Electricidad	0,0765 €/kWh	60 kWh/m <sup>3</sup>	4,6 €/m <sup>3</sup>

El coste total equivale por tanto a 18,3 €/m<sup>3</sup>, tratando un caudal de lixiviado de 50 L/h (equivalente a 1,2 m<sup>3</sup>/día) y obteniendo una reducción final de DQO en torno al 80 %. Puede observarse que el coste más importante, superior al 70 % del coste total, corresponde al consumo de peróxido de hidrógeno. Empresas productoras de peróxido de hidrógeno, como Solvay Interlox S.A, ofrecen una disminución en el precio del reactivo para consumos a gran escala (254 €/m<sup>3</sup>; reducción del coste aproximadamente a la mitad).

Basándonos en estos cálculos preliminares de los costes del tratamiento y para las condiciones de operación óptimas encontradas en el estudio previo, se puede estimar de modo orientativo el tamaño de reactor y el coste a escala real. Considerando que la generación de lixiviados se encuentra como máximo en, aproximadamente, 800 m<sup>3</sup>/día, y aplicando un factor de seguridad igual a 1,5, el tamaño a escala real del reactor Fenton sería de 100 m<sup>3</sup>. El coste máximo diario del tratamiento se elevaría hasta un valor cercano a los 15000 €.

Se pone una vez más de relevancia que la adecuada combinación del tratamiento Fenton, que produce una mejora de la biodegradabilidad, con un proceso de tipo biológico, que permite reducir los costes y mejorar la reducción final de materia orgánica, se hace especialmente importante trabajando a gran escala.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Alvarez-Vazquez H., Jefferson B., Judd S.J. (2004). **Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 1043 – 1049.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association, Water Environment Federation (2005). **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 21<sup>st</sup> ed., Washigton DC, USA.
- Anipsitakis G. y Dionysiou D. (2004). **Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination.** *Applied Catalysis B* 54, 155-163.
- Azbar N., Yonar T., Kestioglu K. (2004). **Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent.** *Chemosphere* 55, 35 – 43.
- Barnes D., Li X., Chen J. (2007). **Determination of suitable pre-treatment method for old-intermediate landfill leachate.** *Environmental Technology* 28, 195 – 203.
- Bigda R.J. (1995). **Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment.** *Chemical Engineering Progress* 91, 62 – 66.
- BOE número 96, 22 de abril de 1998. Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos.
- BOE número 28, 2 de febrero de 2000. Resolución de 13 de enero de 2000, de la Secretaría General de Medio Ambiente, por la que se dispone la publicación del Acuerdo de Consejo de Ministros, de 7 de enero de 2000, por el que se aprueba el Plan Nacional de Residuos Urbanos.
- Bolton J.R. (2001). **Ultraviolet applications handbook**, 2<sup>nd</sup> ed., Bolton Photoscience Inc., Edmonton, Canada.
- Calli B., Mertoglu B., Inanc B. (2005). **Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives.** *Chemosphere* 59, 819 – 829.



- Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H., Heron G. (2001). **Biogeochemistry of landfill leachate plumes.** *Applied Geochemistry* 16, 659 – 718.
- Deng Y. y Englehardt J.D. (2006). **Treatment of landfill leachate by the Fenton process.** *Water Research* 146, 334 – 340.
- Deng Y. (2007). **Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate.** *Journal of Hazardous Materials* 27, 380 – 388.
- Di Iaconi C., Ramadori R., Lopez A. (2006). **Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate.** *Biochemical Engineering Journal* 31, 118 – 124.
- El-Fadel M., Bou-Zeid E., Chahine W., Alayli B. (2002). **Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with organic and moisture content.** *Waste Management* 22, 269 – 282.
- Essam T., Amin M.A., Tayeb O.E., Mattiasson B., Guieysse B. (2007). **Sequential photochemical-biological degradation of chlorophenols.** *Chemosphere* 66, 2201 – 2209.
- EU – European Parliament (1999). **Directive 1999/31/EC of the European Parliament and of the Council of 26 April 1999 on the landfill of waste.** Official Journal L 182, 16.7.1999.
- EU – European Parliament (2006). **Directive 2006/12/EC of the European Parliament and of the Council of 5 April 2006 on waste.** Official Journal L 114/9, 27.4.2006.
- Gogate P.R. y Pandit A.B. (2004). **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.** *Advanced in Environmental Research* 8, 501 – 551.
- Kavitha V. y Palanivelu K. (2004). **The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol.** *Chemosphere* 55, 1235 – 1243.

- Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.H. (2002). **Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32, 297 – 336.
- Koh I., Chen-Hamacher X., Hicke K., Thiemann W. (2004). **Leachate treatment by the combination of photochemical oxidation with biological process.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 162, 261 – 271.
- Kurniawan T.A., Lo W., Chan G. (2005). **Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate.** *Journal of Hazardous Materials* 129, 80 – 100.
- Kurniawan T.A., Lo W., Chan G. (2006). **Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate.** *Chemical Engineering Journal* 125, 35 – 57.
- Lopes de Morais J. y Zamora P.P. (2005). **Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates.** *Journal of Hazardous Materials* 123, 181 – 186.
- Lopez A., Pagano M., Volpe A., Di Pinto A.C. (2004). **Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate.** *Chemosphere* 54, 1005 – 1010.
- Neamtu M., Yediler A., Siminiceanu I., Kettrup A. (2003). **Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes.** *Journal of Photochemistry and Photobiology* 161, 87-93.
- Neyens E. y Baeyens J. (2003). **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.** *Journal of Hazardous Materials* 98, 33 – 50.
- Pala A. y Erden G. (2004). **Chemical pretreatment of landfill leachate discharged into municipal biological treatment systems.** *Environmental Engineering Science* 21, 549 – 557.
- Papadopoulos A.E., Fatta D., Loizidou M. (2007). **Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load.** *Journal of Hazardous Materials* 146, 558 – 563.

- Ramirez J.H., Costa C.A., Madeira L.M. (2005). **Experimental design of optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent.** *Catalysis Today* 107-108, 68 – 76.
- Renou S., Givaudan J.G., Poulin S., Dirassouyan F., Moulin P. (2007). **Landfill leachate treatment: review and opportunity.** *Journal of Hazardous Materials*, 150, 468 – 493.
- Rivas F.J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O. (2004). **Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process.** *Journal of Hazardous Materials* 116, 95 – 102.
- Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Rodríguez S., García-Ochoa F. (2002). **Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase.** *Applied Catalysis B: Environmental* 39, 97 – 113.
- Saritha P., Aparna C., Himabindu V., Anjaneyulu Y. (2007). **Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol.** *Journal of Hazardous Materials* 149, 609 – 614.
- Shah V., Verma P., Stopka P., Gabriel J., Baldrian P., Nerud F. (2003). **Decolorization of dyes with copper(II)/organic acid/hydrogen peroxide systems.** *Applied Catalysis B* 46, 287 – 292.
- Shu H., Fan H., Chang M., Hsieh W. (2006). **Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photoreactor with multi-UV lamps.** *Journal of Hazardous Materials* 129, 73 – 79.
- Tambosi J., Di Dominico M., Schirmer W., José H.J., Moreira R. (2006). **Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at pilot scale.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81, 1426 – 1432.
- Tengrui L., Al-Harbawi A., Jun Z., Bo L.M. (2007). **The effect and its influence factors of the Fenton process on the old landfill leachate.** *Journal of Applied Sciences* 7, 724 – 727.
- Tizaoui C., Bouselmi L., Mansouri L., Ghrabi A. (2006). **Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems.** *Journal of Hazardous Materials* 140, 316 – 324.

- Wadley S. y Waite T.D. (2004). **Fenton processes**, en Parsons S. (Ed.) *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, Londres, UK. Capítulo 5, 111 – 136.
- Wang F., Smith D.W., Gamal El-Din M. (2003). **Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review**. *Journal of Environmental Engineering Science* 2, 413 – 427.
- Wiszniowski J., Robert D., Surmacz-Gorska J., Miksch K., Weber J.V. (2006). **Landfill leachate treatment methods: A review**. *Environmental Chemical Letters* 4, 51 – 61.
- Yoon J., Kim Y., Huh J., Lee Y., Lee D. (2002). **Roles of oxidation and coagulation in Fenton process for the removal of organics in landfill leachate**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76, 312 – 320.
- Zhang H., Choi H.J., Huang C. (2005). **Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate**. *Journal of Hazardous Materials* 125, 166 – 174.
- Zhang H., Choi H.J., Huang C. (2006). **Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor**. *Journal of Hazardous Materials* 136, 618 – 623.
- UNE-EN 77004:2002 – Calidad del agua. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). Método del dicromato.
- UNE-EN 1899-2:1998 – Calidad del agua. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno después de  $n$  días ( $DBO_n$ ).
- UNE-EN 7887:1995 – Calidad del agua. Examen y determinación del color.
- UNE-EN 872:1996 – Calidad del agua. Determinación de los sólidos en suspensión. Método de filtración por filtro de fibra de vidrio.
- [www.epa.gov](http://www.epa.gov) (visitada en julio de 2007)
- [www.mma.es](http://www.mma.es) (visitada en julio de 2007)

