



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**

**DESCOMPOSICIÓN DE MATERIA ORGÁNICA
RECALCITRANTE EN LIXIVIADOS PRETRATADOS
DE RELLENOS SANITARIOS POR OZONO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

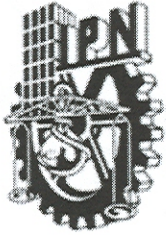
ING. LUIS FELIPE BAUTISTA GOROSTIETA

DIRECTOR DE TESIS: DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA



MEXICO, D.F.

JUNIO DEL 2005



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de **México, D.F.** el día **3** del mes **junio** del año **2005**, el (la) que suscribe **Luis Felipe Bautista Gorostieta** alumno (a) del programa de **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química** con numero de registro **A030444** adscrito a la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas** manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la de dirección de la **Dra. Tatiana Timoshina Lukianova** y ceden los derechos del trabajo intitulado **Descomposición de materia orgánica recalcitrante en lixiviados pretratados de rellenos sanitarios por ozono**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **luxorf04@yahoo.com.mx**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Luis Felipe Bautista Gorostieta



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 03 del mes de JUNIO del 2005 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE

Para examinar la tesis de grado titulada:

“DESCOMPOSICIÓN DE MATERIA ORGÁNICA RECALCITRANTE EN LIXIVIADOS PRETRATADOS DE RELLENOS SANITARIOS POR OZONO”

Presentada por el alumno:

BAUTISTA

Apellido paterno

GOROSTIETA

materno

LUIS FELIPE

nombre(s)

Con registro: A

0	3	0	4	4	4
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de tesis

Tatiana Timoshina Lukianova
 DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA

Ma. Elena Navarro Clemente
 DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE

Roberto Limas Ballesteros
 DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

Juan Ramón Avendaño Gómez
 DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

Ignacio Monje Ramírez
 DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ

Miguel Ángel Valenzuela Zapata
 DR. MIGUEL ANGEL VALENZUELA ZAPATA

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO
 ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
 SECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION

Roberto Limas Ballesteros
 DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS



DEDICATORIA

A mi FAMILIA por todo su apoyo y confianza hacia mi persona.

A mis padres: ANTERO Y LETY los seres universalmente mas queridos, quienes me han dado todo su amor y enseñanzas, que han formado en mí una persona de provecho.

A mi hermana: CITLALLI quien siempre me ha brindado su ayuda, sobre todo en los momentos más difíciles. Gracias por tu amor, comprensión y cariño.

A mis abuelitos: ANGEL Y VICTORIA por creer en mí y ser realmente como unos segundos padres.



AGRADECIMIENTOS

Gracias a DIOS por permitir el que yo haya llegado hasta aquí.

Al INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL por ser mi *alma mater* y hacerme el profesional que soy ahora.

A la ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS por toda la educación de gran calidad que recibí y que me ha convertido en un profesionista de alto nivel.

Un agradecimiento especial al CONACYT por el apoyo económico proporcionado para la realización de mis estudios de maestría, así como la realización de éste proyecto.

Agradezco al INSTITUTO DE INGENIERÍA DE LA UNAM por toda la colaboración recibida por el grupo de investigación de la coordinación de ingeniería ambiental, y por proporcionarme las muestras reales de lixiviados estabilizados.

A la Dra. Tatiana Timoshina Lukianova, por todo su apoyo y su guía que me permitieron realizar esta tesis, agradezco especialmente la oportunidad que me dio de creer en mí y de poner a disposición todos los medios necesarios para la culminación de éste trabajo.

A los Doctores Maria Elena Navarro Clemente, Ignacio Monje Ramírez, Miguel Ángel Valenzuela Zapata, Roberto Limas Ballesteros y Juan Ramón Avendaño Gómez por sus valiosos comentarios que contribuyeron en gran medida al mejoramiento de ésta tesis.

Agradezco las facilidades proporcionadas por el Laboratorio de Catálisis y Materiales en especial al Dr. Iván Córdoba por haberme permitido realizar los análisis de cromatografía de gases-masas de las fracciones de lixiviado y de espectroscopia de infrarrojo para los lodos de coagulación.

A la Maestra. Elvira Ríos Leal y a su grupo de trabajo del Laboratorio analítico del depto. de Biotecnología del CIVESTAV por sus ayuda en los análisis de las fracciones del lixiviado en cromatografía de gases acoplada a detector de ionización de flama.



A todos los becarios de PIFI y servicio social quienes fueron un apoyo realmente importante en la realización de toda la parte experimental de éste trabajo en especial agradezco a Luz Elena (Lucecita), Félix y Azucena.

A mis amigos de la maestría Alejandro, Julia, Nelly, Driden, Víctor, Ricardo, Frank, Juan y Rocío con quienes pasé momentos inolvidables y sobre todo quienes nunca me dejaron de apoyar en los momentos mas difíciles, muchísimas gracias.

A la “banda” de mis amigos de licenciatura: Hugo Urrutia, Paz, Beto, Bouchán y Gloria, cuya amistad realmente aprecio y con quienes también he vivido momentos llenos de alegría.

A mis “hermanos” amigos de toda la vida de Ixmiquilpan Hgo. Cuya amistad es verdaderamente un tesoro que aprecio en gran medida en especial a Adrián, Irma, Edgardo, Toño, Erika y Omar.

Finalmente agradezco a todos aquellos que de alguna manera se involucraron en la realización de éste proyecto.



CONTENIDO

RESUMEN	iv
ABSTRACT	vi
INDICE DE TABLAS.....	viii
INDICE DE FIGURAS.....	ix
NOMENCLATURA	xi
INTRODUCCIÓN	xii

1. GENERALIDADES

1.1 Formación de lixiviados en los rellenos sanitarios.	2
1.2 Clasificación de los lixiviados.....	3
1.3 Composición química de los lixiviados.....	5
1.4 Materia orgánica recalcitrante.	10
1.4.1 Sustancias húmicas.	10
1.4.2 Compuestos orgánicos sintéticos.	13
1.5 Procesos de tratamiento de lixiviados.....	14
1.5.1 Procesos de separación	14
1.5.2 Procesos fisicoquímicos.....	15
1.5.3 Procesos de degradación biológica	18
1.5.4 Procesos de degradación electroquímica.	19
1.5.5 Esquemas de tratamiento de lixiviados.	21
1.6 Ozonación y procesos de oxidación avanzada.....	24
1.6.1 Procesos de oxidación avanzada.....	26
1.6.2 Aplicación del ozono para el tratamiento de lixiviados.	28
1.7. Caracterización de Lixiviados Estabilizados.....	31

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Lixiviado empleado en el estudio.....	33
2.2 Pretratamiento del lixiviado crudo por coagulación.....	35
2.3 Esquema genera de la metodología experimental.....	36



2.4 Arreglo experimental a nivel laboratorio para la ozonación del lixiviado pretratado.....	37
2.5 Preparación de muestras para el análisis instrumental	38
2.6 Descripción de los métodos instrumentales para el seguimiento de la descomposición de la materia orgánica y la identificación de compuestos orgánicos en el lixiviado.....	40
2.6.1 Espectroscopia UV-Visible (UV-VIS).....	40
2.6.2 Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).	41
2.6.3 Cromatografía de gases acoplada a detector de ionización de flama (GC/FID).....	41
2.6.4 Cromatografía de gases acoplada a detector de masas (GC/MS).....	42
2.6.5 Espectrofotometría de absorción atómica (AA).....	42
2.6.6 Espectrofotometría de infrarrojo por transformada de fourier (FTIR).	43

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del lixiviado crudo.....	44
3.1.1 Análisis de metales pesados por absorción atómica.	44
3.2 Pretratamiento del lixiviado crudo por coagulación.....	45
3.2.1 Resultados de la coagulación del lixiviado crudo.	45
3.3 Caracterización de los lodos de coagulación.....	46
3.3.1 Identificación de ácidos húmicos por FTIR.	47
3.4 Ozonación del lixiviado pretratado.....	48
3.4.1 Degradación de la materia orgánica en el reactor de ozonación.....	48
3.4.2 Efecto del pH en la degradación de la materia orgánica.	50
3.4.3 Eliminación de color.	54
3.5 Caracterización del lixiviado pretratado y de los productos de ozonación.....	56
3.5.1 Cuantificación de metales pesados por absorción atómica.....	56
3.5.2 Identificación de compuestos en muestras acuosas por HPLC.	57
3.5.3 Evaluación de los extractos del lixiviado por espectrometría UV-VIS.....	60



3.5.4 Obtención de perfiles de concentración de MOR por fracción en la ozonación por medio del análisis GC/FID.....	63
3.5.5 Identificación de compuestos por medio de GC/MS.	70
3.6 Estudio cinético de la ozonación del lixiviado pretratado.	73
3.6.1 Dinámica de ozonación de sustancias húmicas.	79
3.6.2 Dinámica de ozonación de las fracciones agrupadas por estructura química y su reactividad con ozono.	82
CONCLUSIONES	87
RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO	88
BIBLIOGRAFÍA	89
ANEXO 1	96



RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de la descomposición de la materia orgánica recalcitrante (MOR) de lixiviados estabilizados de rellenos sanitarios pretratados por coagulación por medio de la oxidación con ozono. Se determinó la influencia del pH en la degradación de la materia orgánica con ozono, también se fraccionó al lixiviado antes y después de la ozonación, con el fin de separar los principales compuestos presentes en el lixiviado en función de su estructura química y su reactividad con ozono. Finalmente se calcularon las constantes de velocidad de degradación de cada fracción del lixiviado por medio de un modelo matemático.

Con respecto al pretratamiento por coagulación con sulfato férrico se encontró que, mediante esta etapa se tiene una importante disminución de la absorbancia en la región visible entre el lixiviado crudo y el pretratado, a los 425 nm (cerca del 94%) y también se aprecia una disminución importante de la coloración inicial del lixiviado. Además se confirmó que los lodos de coagulación se componen principalmente de ácidos húmicos como lo han reportado investigaciones anteriores (Monje, 2004).

De acuerdo a los resultados obtenidos con la oxidación del lixiviado pretratado por medio de la ozonación, se observa una disminución de la absorbancia en los espectros de UV-VIS a 265 nm del lixiviado pretratado conforme transcurre el tiempo de ozonación, lo que confirma la degradación de las sustancias húmicas remanentes que presentan absorbancia a esa longitud de onda de acuerdo con (A. Kerc, et al., 2003).

Con las ozonaciones realizadas a distintos valores de pH, se encontró que esta variable tiene un marcado efecto en la ozonación de la materia orgánica recalcitrante, ya que se logra aumentar la eficiencia de la degradación (referida a la disminución de la absorbancia a 265 nm) desde el 30% a pH 3, hasta el 87% a pH 12.



Por medio de técnicas instrumentales de cromatografía de líquidos y de gases se realizaron los perfiles de concentración de MOR por fracciones del lixiviado pretratado durante la ozonación. También, se identificaron los principales compuestos presentes antes y después de la reacción del lixiviado con ozono, tanto en la fase acuosa como en las extracciones de cada fracción del lixiviado.

El estudio cinético de la ozonación del lixiviado pretratado se realizó mediante la medición de la concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor y con los perfiles de concentración de MOR obtenidos por técnicas cromatográficas con la aplicación de un modelo matemático para el cálculo de constantes de velocidad de degradación.



ABSTRACT

In this work it the study of the degradation of recalcitrant organic matter from waste sanitary landfill leachate by ozonation after a coagulation treatment appears. Also it was determined the influence of the pH in the organic matter degradation by ozone. The pretreated leachate and the ozonated leachate were fractionated in order to separate the main compounds that were in the leachate in function of their chemical structure and its reactivity with ozone. Finally a kinetic study was carried out where the degradation rate constants were calculated using a mathematical model.

In the pretreatment by coagulation with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ it was found that in this stage, we have an important absorbance reduction in the visible region between the crude and the pretreated leachate, where the maximum reduction achieved at 425 nm was 94%. Also an important removing of colour happens as well. Additionally it was confirmed that the main compounds of the coagulation muds are humic acids, as previous investigations have reported (Monje, 2004).

According with the results shown from the pretreated leachate degradation by ozonation, it is observed an absorbance removal of the UV-VIS spectrums at 265 nm for the pretreated leachate as soon as the ozonation time passes, in this way it is confirmed the surplus humic substances degradation, that have absorbance at 265 nm according with Kerc (Kerc, et al, 2003).

With the experiments of the leachate ozonation at different pH values, it was found that the pH has a strong effect for the recalcitrant organic matter degradation by ozone, because the degradation efficiency (referred to absorbance reduction at 265 nm) increases from 30% (at pH 3) until 87% (pH 12).



By means of chromatographic techniques of liquids and gases the concentration profiles of the reactant organic matter by pretreated leachate fractions during the ozonation were obtained. Also the identification of the main compounds before and after the leachate ozonation was carried out in the aqueous phase and at the leachate fractions.

Finally, the kinetic study of the pretreated leachate ozonation was carried out using the variation of the ozone concentration in the gas phase at the outlet of the reactor and with the concentration profiles of the different leachate fractions, applying a mathematical model to calculate the rate constants of degradation.



INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación de lixiviados	5
Tabla 2 Composición química de un lixiviado de acuerdo a la etapa de degradación en que se encuentra	7
Tabla 3 Compuestos identificados en distintos lixiviados estabilizados	9
Tabla 4 Resultados del acondicionamiento del lixiviado	17
Tabla 5 Remoción de DQO por coagulación en lixiviados.....	18
Tabla 6 Diferentes métodos aplicados en el tratamiento de lixiviados estabilizados.....	20
Tabla 7 Potencial de oxidación de los principales agentes oxidantes.....	24
Tabla 8 Radicales OH generados por AOP's a temperatura ambiente.....	27
Tabla 9 Aplicación del proceso de oxidación con ozono en el tratamiento de lixiviados	30
Tabla 10 Características fisicoquímicas promedio del lixiviado crudo	34
Tabla 11 Metales pesados analizados por absorción atómica en el lixiviado crudo	44
Tabla 12 Tiempos de retención en los principales picos en cada fracción	67
Tabla 13 Identificación de los picos principales en la fracción aromática.....	70
Tabla 14 Identificación de los picos principales en la fracción polar	71
Tabla 15 Identificación de los picos principales en la fracción alifática	72
Tabla 16 Composición aproximada de las fracciones en el lixiviado.....	85
Tabla 17 Constantes observadas de descomposición para cuatro grupos de compuestos	86



INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Formación de lixiviados en rellenos sanitarios.....	2
Figura 2 Estructuras probables de las sustancias húmicas.....	12
Figura 3 Distribución del peso molecular de las sustancias húmicas.....	13
Figura 4 Tren de tratamiento de la planta de lixiviados del RS de Bordo Poniente	23
Figura 5 El ozono en el tratamiento de lixiviados	28
Figura 6 Ubicación de las etapas de disposición del RS de Bordo Poniente.....	33
Figura 7 Proceso de coagulación del lixiviado crudo.....	35
Figura 8 Esquema de la metodología experimental	36
Figura 9 Esquema de la instalación del equipo a nivel laboratorio	37
Figura 10 Decoloración del lixiviado.....	45
Figura 11 Variación de los espectros UV-VIS del lixiviado crudo y pretratado	46
Figura 12 Espectro IR de los ácidos húmicos	47
Figura 13 Variación de los espectros UV-VIS del lixiviado en función del tiempo de ozonación bajo pH de 8.5.....	49
Figura 14 Variación de los espectros UV-VIS del lixiviado en función del tiempo de ozonación bajo pH de 3.0.....	50
Figura 15 Variación de los espectros UV-VIS del lixiviado en función del tiempo de ozonación bajo pH de 6.5.....	51
Figura 16 Variación de los espectros UV-VIS del lixiviado en función del tiempo de ozonación bajo pH de 12.0.....	52
Figura 17 Dinámica de degradación de la MOR con respecto a la absorbancia A 265 nm bajo diferentes pH's.....	53
Figura 18 Efecto del pH en la descomposición de la MOR con ozono	54
Figura 19 Decoloración del lixiviado pretratado durante la ozonación.....	55
Figura 20 Variación de la absorbancia UV-VIS del lixiviado pretratado durante los primeros 5 minutos de ozonación bajo pH de 8.5	55
Figura 21 Cromatograma de HPLC para la muestra inicial del lixiviado pretratado	57
Figura 22 Curvas de calibración para el ácido oxálico y el ácido malónico.....	58



Figura 23 Variación de la concentración de ácido oxálico y ácido malónico durante la ozonación bajo pH de 8.5	59
Figura 24 Variación de espectros de los extractos de benceno durante la ozonación.....	60
Figura 25 Variación de espectros de los extractos de cloroformo-metanol durante la ozonación.....	61
Figura 26 Variación de espectros de los extractos de hexano durante la ozonación.....	62
Figura 27 Dinámica de la degradación de los compuestos orgánicos con benceno, mezcla cloroformo-metanol y hexano	63
Figura 28 Cromatograma inicial del extracto con benceno	64
Figura 29 Cromatograma inicial del extracto con cloroformo-metanol	65
Figura 30 Cromatograma inicial del extracto con hexano	66
Figura 31 Perfil de la concentración de MOR en la fracción aromática durante la ozonación.....	68
Figura 32 Perfil de la concentración de MOR en la fracción polar durante la ozonación.....	68
Figura 33 Perfil de la concentración de MOR en la fracción alifática durante la ozonación.....	69
Figura 34 Curvas de ozono en fase gas para la saturación y la reacción con lixiviado bajo pH de 8.5.....	76
Figura 35 Curvas de ozono en fase gas para la saturación bajo pH de 7.0 y la saturación bajo pH de 8.5.....	77
Figura 36 Dinámica de degradación de la MOR con absorbancia a 265 nm.....	79
Figura 37 Dinámica de degradación de sustancias húmicas con absorbancia a 265 nm.....	80
Figura 38 Dinámica de degradación de subproductos con absorbancia a 265 nm ...	81
Figura 39 Variación de la fase gas para la reacción del lixiviado pretratado con ozono.....	83
Figura 40 Degradación de las sustancia húmicas con absorbancia a 265 nm	84
Figura 41 Espectro UV-VIS de mezcla de hexanos.....	



NOMENCLATURA

AA	Espectrometría de Absorción Atómica
AGV	Ácidos Grasos Volátiles
AOP's	Procesos de Oxidación Avanzada
COD	Carbono Orgánico Disuelto
CAG	Carbón Activado Granular
COT	Carbono Orgánico Total
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días
DQO	Demanda Química de Oxígeno
FTIR	Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier
GC/FID	Cromatografía de Gases acoplada a Detector de Ionización de Flama
GC/MS	Cromatografía de Gases acoplada a Detector de Masas
HDPE	Polietileno de Alta Densidad
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución.
MOR	Materia Orgánica Recalcitrante
NOM	Norma Oficial Mexicana
RMN	Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear
RS	Relleno Sanitario
RSM	Residuos Sólidos Municipales
SH	Sustancias Húmicas
SST	Sólidos Suspendidos Totales
UV	Radiación Ultravioleta
UV-VIS	Espectrometría Ultravioleta-Visible



INTRODUCCION

Los lixiviados son líquidos complejos que se producen en los rellenos sanitarios municipales. Se forman por el fenómeno de lixiviación durante la infiltración del agua pluvial, asociado además a los procesos fisicoquímicos y biológicos de estabilización que experimentan los residuos sólidos. El lixiviado resultante es una mezcla compleja de constituyentes orgánicos, inorgánicos y de sólidos suspendidos, así como de microorganismos patógenos (Senior, 1990). En orden de magnitud pueden llegar a representar más de 100 veces la contaminación orgánica que se presenta en un agua residual típica. Si los rellenos sanitarios no cumplen con los criterios mínimos de diseño y operación, los lixiviados se convierten en una fuente altamente potencial de contaminación hacia los mantos freáticos del subsuelo (Monje, 2004).

Después de aproximadamente 10 años, la composición química de los lixiviados no cambia, manteniendo elevadas concentraciones de materia orgánica recalcitrante o refractaria formando así un lixiviado estabilizado que no puede ser tratado por medio de procesos biológicos.

El ozono, debido a su alto poder oxidante se ha utilizado ampliamente en el tratamiento de agua potable, de efluentes industriales complejos, así como de aguas residuales municipales y también se ha sugerido el uso del ozono como una alternativa para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios (Beaman, 1998).

Ya se han realizado investigaciones correspondientes a la degradación de compuestos orgánicos por medio de ozono en lixiviados (Monje, 2004), sin embargo, el presente trabajo tiene como fin estudiar mas a fondo la identificación de las principales familias de compuestos antes y después de la reacción con ozono. Además de establecer una cinética por grupos funcionales por medio de un modelo matemático desarrollado por T. Poznyak (Poznyak *et al*, 2004) para el cálculo de constantes cinéticas a partir de la medición de la concentración de ozono en fase gas.



CAPITULO 1.- GENERALIDADES.

La disposición final de los residuos sólidos se ha practicado por varios siglos. En realidad, hace 2000 años los griegos enterraban sus residuos sólidos sin compactar. En 1930, en la ciudad de Nueva York y en Fresno, California se inició la compactación de los residuos sólidos con equipo pesado y se cubrieron con arena, así el término de “Relleno Sanitario” se utilizó por primera vez.

Un relleno sanitario (RS), es se define como un método de ingeniería para la disposición final de los residuos sólidos en el suelo, de tal manera que proteja el ambiente, mediante el extendido de los residuos en capas delgadas, compactándolas al menor volumen posible y cubriéndolas con tierra al termino de cada día de trabajo (SEDESOL, 2004).

El relleno sanitario como uno de los métodos de disposición final de los residuos sólidos municipales, es una de las alternativas más económicas, debido a que no requiere de operaciones adicionales, tal como el caso de la incineración o el composteo. Por tal motivo, su uso se ha incrementado a nivel mundial durante las últimas décadas.

Sin embargo, la adecuada operación de un relleno sanitario requiere de un control ingenieril, tanto en la compactación y cubrimiento de residuos, como en el control de sus subproductos (lixiviados y biogás) y es en éste último punto donde los países en vías de desarrollo no cuentan con una tecnología adecuada para su tratamiento, en específico para el caso de los lixiviados, debido a ello es necesario proponer tecnologías alternativas que sean eficaces en la degradación de los contaminantes presentes en estos efluentes para con ello no dañar al ambiente.

1.1 Formación de lixiviados en los rellenos sanitarios.

Durante la época de lluvia, el agua pluvial se infiltra sobre la capas de tierra y/o arcilla que cubren a los residuos sólidos municipales (RSM), debido a ello, el agua va progresivamente diluyendo una infinidad de compuestos orgánicos y sintéticos que se encuentran en los RSM y se va formando por el fenómeno de lixiviación un líquido de composición química compleja y tóxica que debe de ser tratado antes de descargarlo a un cuerpo receptor de agua o al alcantarillado público, éste líquido recibe el nombre de *lixiviado*. En la figura 1 se muestra un esquema de la formación de los lixiviados en los rellenos sanitarios.

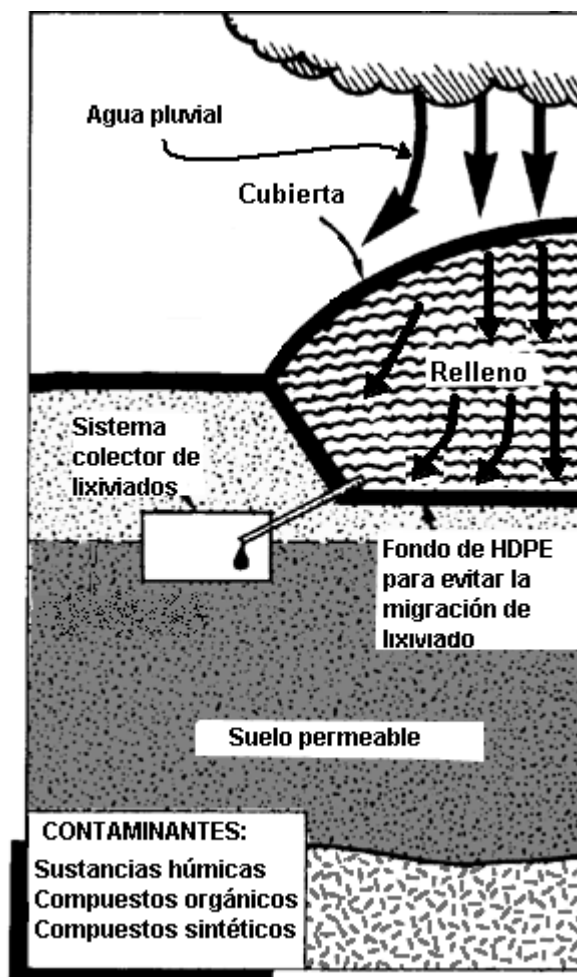


Fig. 1. Formación de lixiviados en rellenos sanitarios.



1.2 Clasificación de lixiviados.

En general, los lixiviados se clasifican de acuerdo al estado de biodegradabilidad en el que se encuentra la materia orgánica que lo constituye, y esta característica está muy relacionada con la “edad” del lixiviado, o sea el tiempo en el que se ha formado y/o se ha almacenado. El estado de biodegradabilidad de un lixiviado se mide de acuerdo a la relación DBO_5/DQO .

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) se define como la cantidad de oxígeno requerido por las bacterias para oxidar la materia orgánica que puede descomponerse bajo condiciones aerobias. Esta materia orgánica a descomponer se puede semejar a la comida para las bacterias, la cual después de ser oxidada desprende energía. La determinación de la DBO_5 se utiliza para evaluar el grado de contaminación de residuos domésticos e industriales, en términos de la cantidad de oxígeno que requerirían las bacterias para degradar la materia orgánica biodegradable en condiciones aeróbicas (Sawyer, *et al* 1994).

La demanda química de oxígeno (DQO) es ampliamente una medida de la cantidad de materia orgánica que se encuentra en los residuos industriales o domésticos. Dicha prueba permite caracterizar los residuos en términos de la cantidad total de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica hasta dióxido de carbono y agua, basándose en el hecho de que todos los compuestos orgánicos, con pequeñas excepciones pueden ser oxidados bajo la acción de agentes oxidantes fuertes (Sawyer, *et al* 1994).



Los métodos descritos se pueden combinar para determinar la variación de biodegradabilidad como una función de reacción química (tiempo del pretratamiento, concentración del agente oxidante, temperatura, etc.). Diversos investigadores han utilizado las relaciones DBO_5/DQO y DBO_5/COT para medir la biodegradabilidad de un sistema, sin embargo, cabe mencionar que en el presente trabajo se utilizará la relación DBO_5/DQO para determinar la biodegradabilidad del lixiviado, y no la de DBO_5/COT debido a que el objetivo del trabajo no es alcanzar la mineralización total de la materia orgánica.

La edad del lixiviado es un parámetro importante debido a que la composición química del mismo experimenta cambios importantes durante los procesos de degradación de los RSM, conforme éstos se estabilizan, los compuestos biodegradables disminuyen progresivamente. Por ejemplo, es posible encontrar lixiviados jóvenes o biodegradables con una relación $DBO_5/DQO > 0.3$ (que pueden ser fácilmente tratados por medio de procesos biológicos), lixiviados maduros con una relación DBO_5/DQO entre 0.1-0.3 (los cuales pueden tratarse con oxidación química seguida de procesos biológicos) y finalmente los lixiviados viejos o estabilizados con una relación $DBO_5/DQO < 0.1$ que pueden permanecer estables por décadas manteniendo concentraciones de materia orgánica recalcitrante (MOR) del orden de miles de ppm, lo que dificulta su tratamiento y/o su disposición al ambiente. Cabe mencionar que éstos valores de la relación DBO_5/DQO son específicos para el caso de lixiviados y no deben tomarse en cuenta para otro tipo de efluentes. En la tabla 1 se presenta la clasificación de los lixiviados de acuerdo a éstos criterios.



Tabla 1. Clasificación de lixiviados (Artiola-Fortuny y Fuller, 1982; Amokrane *et al*, 1997; Baig *et al*, 1999; Monje, 2004)

Edad del RS	< 5 años	5-10 años	> 10 años
Tipo de lixiviado	I Biodegradable	II Maduro	III Estabilizado
pH	< 6.5	6.5-7.5	> 7.5
DQO (g/L)	> 10	< 10	< 5
DQO/COT	< 2.7	2.0-2.7	>2.0
DBO/DQO	> 0.3	0.1-0.3	< 0.1
AGV (%COT)	70-90	20-30	5
SH(%COT)	-----	-----	> 60

1.3 Composición química de los lixiviados.

La composición química de los lixiviados producidos en los RS experimenta cambios importantes conforme transcurre el tiempo, así que es posible definir algunas de las etapas más importantes en las que ocurren dichos cambios, en la composición química de los lixiviados.

La primera etapa es de muy corta duración y se caracteriza por la reducción en las concentraciones de oxígeno y nitratos aunado a una degradación de la materia orgánica biodegradable (Barlaz, *et al*, 1989; Ömán y Hynning, 1993). En la segunda etapa se tiene una generación de ácidos grasos volátiles (AGV) que resulta en el incremento acelerado con respecto a los niveles de COT, DBO₅ y DQO. Conforme transcurre el tiempo, la reducción microbiana se presenta en el lixiviado, dando como resultado la transformación de los AGV en metano y anhídrido carbónico, por lo que los niveles de COT, DBO₅ y DQO disminuyen progresivamente. Así mismo en esta etapa se presenta también la formación de sustancias de alto peso molecular (Harmsen, 1983, Ömán y Hynning, 1993).



En la última etapa (donde ya han transcurrido más de 10 años aproximadamente) el lixiviado presenta concentraciones muy altas de MOR, por lo que ya se tiene un lixiviado estabilizado.

Los compuestos de alto peso molecular (100-7,000 g/mol) (Wang, *et al*, 2003) que se encuentran en los lixiviados estabilizados se le atribuyen a las sustancias húmicas, mientras que el resto de los compuestos orgánicos presentes pueden ser fragmentos de proteínas, ligninas, celulosa, polisacáridos y ceras (Senior, 1995, Nanny y Nopawan, 2002).

En la tabla 2 se muestra la composición química de un lixiviado de acuerdo a la etapa de degradación en la cual se encuentra, y como se puede observar, en el caso de un lixiviado estabilizado (etapa de fermentación) la caracterización química del mismo se dificulta demasiado debido a que la mayor parte de la materia orgánica que lo constituye está conformada por sustancias húmicas, mientras que el resto de los compuestos orgánicos que pudieran ser tóxicos no se han identificado del todo (Harmsen 1983 y Shultz and Kjeldsen 1986).

Asociado a la dificultad para caracterizar un lixiviado estabilizado, cabe mencionar que la composición de estos lixiviados es muy variada dependiendo del relleno sanitario del que provengan, así que, prácticamente se tiene una composición particular para cada lixiviado de cada relleno sanitario por lo que no se pueden tomar como válidos los datos acerca de la composición química de otros lixiviados ya analizados previamente, esto se puede apreciar en la tabla 3 donde se tiene la caracterización de 2 lixiviados estabilizados distintos, aunque cabe aclarar que el RS de Harmsen recibe residuos sólidos domésticos y el RS de Schultz recibe residuos sólidos domésticos e industriales.



Tabla 2. Composición química de un lixiviado de acuerdo a la etapa de degradación en que se encuentra. (Harmsen, 1983)

Lixiviado (Etapa de acidificación)			
Componente	Concentración (mg/l)	COT mg/L	Subtotal COT (mg/L)
<i>Ácidos grasos libres volátiles</i>			
Acido acético	11,000	4400	
Acido propanoico	3760	1829	
2-metil-ácido propanoico	520	284	
Acido butanoico	9890	5395	
2-metil-ácido butanoico	350	206	
3-metil-ácido butanoico	320	188	
Acido pentanoico	2510	1476	
4- metil-ácido pentanoico	70	43	
Acido hexanoico	5770	3581	
			17042
<i>Aminas volátiles</i>			
Metilamina	6	2	
Trimetilamina	83	51	
<i>t</i> -butilamina	41	28	
Sec-butilamina	102	67	
<i>i</i> -butilamina	32	21	
			169
<i>Alcoholes</i>			
Etanol	277	145	
			145



Tabla 2 (continuación)

Lixiviado (Etapa de acidificación)			
Componente	Concentración (mg/l)	COT mg/L	Subtotal COT (mg/L)
<i>Compuestos orgánicos extraídos con hexano</i>			
Compuestos alifáticos	0.64	<1	
Compuestos aromáticos	1.21	≈1	
Compuestos Polares	12.5	≈7	
			≈9
<i>Compuestos de alto peso molecular</i>			
PM: > 50,000		100	
PM: 1000-50,000		160	
			260
COT calculado (Total)			17,985
COT Actual			20,000
COT No identificado			2015

Lixiviado (Etapa de fermentación)			
Componente	Concentración (mg/l)	COT mg/L	Subtotal COT (mg/L)
<i>Compuestos orgánicos extraídos con hexano</i>			
Compuestos alifáticos	0.09	<0.1	
Compuestos aromáticos	0.38	>0.3	
Compuestos Polares	4.38	2.5	
			≈3
<i>Compuestos de alto peso molecular</i>			
PM: > 5,000		252	
PM: 100-5,000		420	
			672
COT calculado (Total)			675
COT Actual			2100
COT No identificado			1425



Tabla 3. Compuestos identificados en distintos lixiviados estabilizados. (Harmsen, 1983 y Schultz and kjeldsen 1986)

Referencia	Harmnsen, 1983		Schultz and kjeldsen 1986	
Compuesto	Concentración (mg/L)	Método analítico utilizado	Concentración (mg/L)	Método analítico utilizado
Compuestos alifáticos	0.09	FTIR, GC/FID GC/MS Y RMN	>1000	GC/MS
Compuestos aromáticos	0.38	FTIR, GC/FID GC/MS Y RMN	10-100	GC/MS
Compuestos polares	4.38	FTIR, GC/FID GC/MS Y RMN	100-1000	GC/MS
Alquilbencenos	ND	FTIR, GC/FID GC/MS Y RMN	10-100	GC/MS
Derivados de Fenol	ND	FTIR, GC/FID GC/MS Y RMN	10-100	GC/MS



1.4 Materia Orgánica Recalcitrante.

La materia orgánica recalcitrante (MOR) está constituida por todos aquellos compuestos de origen natural o sintético, que no son susceptibles a una rápida biodegradación debido a que dichos compuestos inhiben la biocenosis celular o son tóxicos para los microorganismos, así que tienden a acumularse en el ambiente. En el caso particular de los lixiviados la MOR se puede asociar a dos grupos de compuestos: a) sustancias húmicas y b) compuestos sintéticos de uso industrial y doméstico (Monje, 2004).

1.4.1 Sustancias Húmicas.

Las sustancias húmicas (SH) se encuentran disueltas en aguas naturales en combinación con otros compuestos y juegan un papel importante dentro de la química y bioquímica de la contaminación en el agua y en el suelo (Aiken, *et al*, 1985). Las SH se forman a partir de material orgánico natural como restos de plantas y animales, o de microfauna; y también se puede formar a partir de compuestos sintéticos como los pesticidas (Kang, *et al*, 2002). Una de las más importantes características que poseen las SH es su heterogeneidad en términos de su composición elemental, su funcionalidad química y su distribución de peso molecular. Otra característica importante de las SH es que cuando éstas se encuentran en combinación con otros microcontaminantes orgánicos aumentan su solubilidad en aguas naturales (A. Kerc, *et al*, 2003).

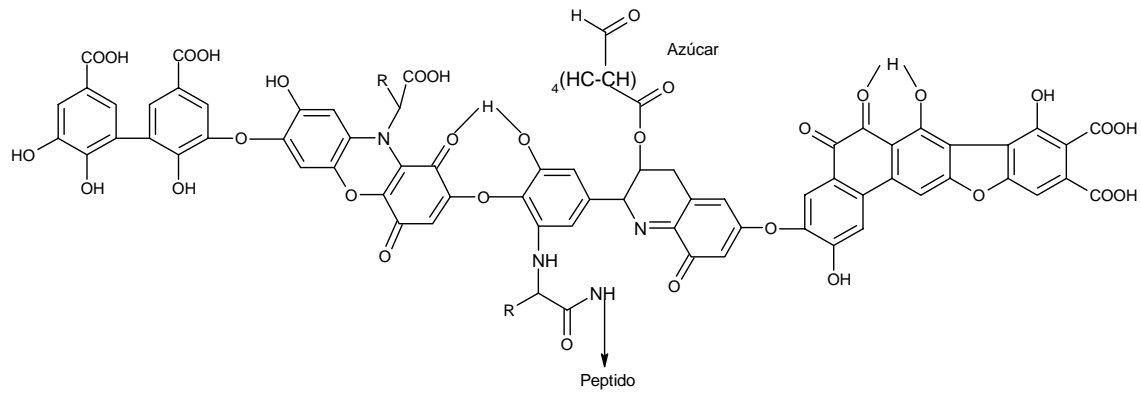
Las sustancias húmicas se componen de dos unidades elementales llamadas ácidos húmicos y ácidos fúlvicos. Los ácidos húmicos no son solubles bajo pH ácido (menor a 2) sin embargo se vuelven solubles a pH alcalinos, se constituyen principalmente de macromoléculas de alto peso molecular de naturaleza alquil-aromáticas, unidas a distintos grupos funcionales específicos como ácidos carboxílicos, grupos fenólicos, cetonas y quinonas. Los ácidos húmicos presentan una coloración que va del marrón oscuro a negro (Suffet y MacCarthy, 1989; Gaffney *et al*, 1996).



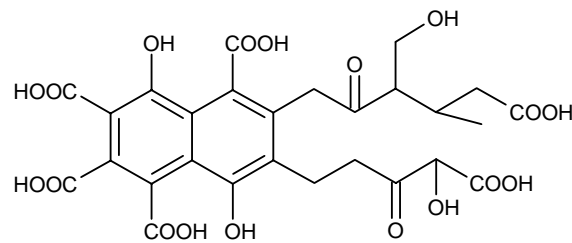
Los ácidos fúlvicos son solubles bajo cualquier condición de pH, poseen un color amarillo marrón y amarillo claro debido a la presencia de grupos cromóforos de estructura quinónica y/o azoica y se mantienen en solución después de procesos de extracción. Estos compuestos son de menor peso molecular debido a que tienen un alto contenido de oxígeno con respecto al carbono y un mayor número de grupos funcionales de naturaleza ácida (COOH, principalmente) (Wang, *et al*, 2003).

Los ácidos fúlvicos están conformados por estructuras más alifáticas que aromáticas, sustituidas por grupos funcionales con alto contenido de oxígeno, como ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos y cetónicos (Monje, 2004). En la figura 2 se puede observar el modelo propuesto de las estructuras de las sustancias húmicas.

En lo que respecta a la distribución de peso molecular de las sustancias húmicas investigaciones recientes afirman que el peso molecular de éstas se encuentra entre 100 a 7000 g/mol (Wang, *et al*, 2003) como se observa en la figura 3 donde se muestran los picos de distribución para diferentes pesos moleculares. Las sustancias húmicas presentan una absorbancia específica en la región ultravioleta entre el intervalo de 254 a 280 nm (A. Kerc, *et al*, 2003), además poseen cierta capacidad para adsorberse en sólidos como carbón activado y resinas comerciales. Pueden acomplejar metales traza haciéndolos más solubles, o sales metálicas utilizadas como coagulantes. Lo cual induce su propia precipitación durante los procesos de clarificación. (Langlais, *et al*, 1991; O'Melia, *et al*, 1999).

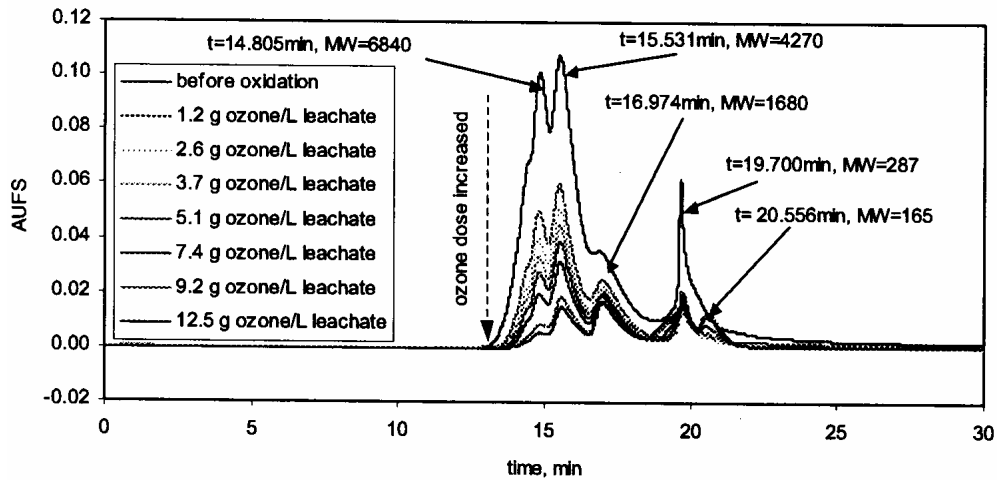


Acidos húmicos



Acidos Fúlvicos

Figura 2 Estructuras probables de las sustancias húmicas (Stevenson, 1982; Monje, 2004).



Peak #	Elution time, min	Molecular weight, Dalton
1#	14.805	6,840
2#	15.531	4,270
3#	16.974	1,680
4#	19.700	287
5# (oxidation byproduct)	20.556	165

Figura 3 Distribución del peso molecular de las sustancias húmicas (Wang, *et al*, 2003).

1.4.2 Compuestos orgánicos sintéticos.

El resto de la composición química que se encuentra en los lixiviados estabilizados se constituye de compuestos orgánicos (aromáticos clorados y no clorados, ésteres, ftalatos y compuestos fenólicos) que provienen de productos químicos de uso industrial o doméstico y que se confinan en los rellenos sanitarios, por ejemplo productos farmacéuticos, pesticidas, insecticidas, desinfectantes, desechos de comida, desechos textiles, preservativos, barnices, lacas, plásticos, resinas, hules, solventes, plastificantes y retardadores de flama. (Öman y Hynnig, 1993)



1.5 Procesos de tratamiento de lixiviados.

Los procesos de tratamiento para lixiviados se pueden dividir en tres grupos principales: procesos de separación (concentración de contaminantes orgánicos sin alteración química de los mismos), procesos de degradación química y/o biológica (procesos oxidativos que pueden llegar a la mineralización de la materia orgánica), y procesos (fisicoquímicos) que involucran una preparación del lixiviado mediante la adición de ciertos químicos con un subsiguiente tratamiento por separación, por ejemplo la floculación.

1.5.1 Procesos de separación.

Los procesos de separación se han utilizado con relativo éxito en lixiviados estabilizados, obteniendo remociones hasta del 98% para la DQO y otros contaminantes, sin embargo, los procesos de separación no distinguen entre los compuestos recalcitrantes y biodegradables lo cual es una de sus desventajas ya que es sumamente difícil regenerar, eliminar o disponer de los medios de separación, esto aunado a que los contaminantes solo se trasladan de una fuente a otra (Gulyas, 1997).

a) Adsorción en carbón activado.

El tratamiento de lixiviados estabilizados por medio de la adsorción en carbón activado no es muy recomendable ya que éste método tiene dos desventajas, primero que la capacidad de adsorción está limitada a la remoción de sustancias no polares (Gulyas, 1997) y la otra es que los contaminantes solo se trasladan del lixiviado a el carbón, sin modificar sus propiedades recalcitrantes o tóxicas; por otra parte el carbón activado tiene una capacidad de adsorción determinada, la cual está limitada por la complejidad de los lixiviados y el peso molecular de las sustancias húmicas, como lo expone Fetting en 1996 donde encontró que para una concentración de muy baja de MOR (200 mg/L), el tiempo de operación para una longitud de lecho de un metro es de solo 80 horas.



b) Procesos de membrana.

Los procesos de membrana se consideran como una de las opciones más prometedoras en todo el mundo para el tratamiento de efluentes complejos como los lixiviados de rellenos sanitarios. La ósmosis inversa es uno de los tratamientos más utilizados en el noroeste de Europa y la nanofiltración está ganando terreno durante los últimos 10 años. Sin embargo la aplicación exitosa de los procesos de membrana requiere de un control muy eficiente de los residuos perneados cuya composición incluye sustancias orgánicas e inorgánicas, coloides y partículas suspendidas (Trebouet, *et al*, 2001). Aunado a esto, las membranas son obstruidas o taponadas rápidamente cuando se tienen coloides de alto peso molecular en el influente (como las SH).

1.5.2 Procesos fisicoquímicos.

Los procesos fisicoquímicos se aplican a lixiviados maduros y estabilizados con el fin de remover la MOR presente, los métodos fisicoquímicos se basan en la adición de un agente químico (un coagulante por ejemplo) que induce al agrupamiento de la materia orgánica coloidal, lo cual provoca su propia precipitación por efecto de la gravedad, y después solo se efectúa su separación. Entre los principales métodos que utilizan este principio se encuentran la precipitación química y la coagulación-floculación.

a) Precipitación química.

La precipitación química es utilizada particularmente para la eliminación de metales, color y materia orgánica en suspensión o disuelta. El hidróxido de calcio es el reactivo más usado y se requieren de 1 a 15 g/L. Los efectos que se obtienen de éste tratamiento son un incremento de pH, un bajo porcentaje de reducción de DQO (del 20 al 40%), una excelente eliminación de metales pesados cerca del (90%) y del 70 al 90% de remoción de color, turbiedad, materia suspendida y aceites dispersos (Monje, 2004).

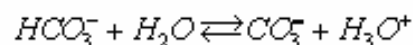
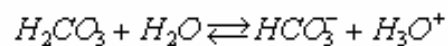
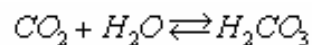


b) *Coagulación-Floculación.*

Recientemente se ha sugerido el uso de la coagulación-floculación como etapa previa a la degradación biológica y/o química (Tatsi, *et al*, 2003; Monje y Orta, 2004). Los coagulantes comerciales mas utilizados son el sulfato y el cloruro férrico, el sulfato y policloruro de aluminio y la cal. Se han obtenido remociones de DQO desde 55 hasta 80%, sin embargo el inconveniente es el alto costo debido al consumo de coagulantes.

En estudios recientes (Monje y Orta, 2004) se ha optimizado el proceso de coagulación por medio de un acondicionamiento previo del lixiviado cuya finalidad es la de reducir consumos de coagulante, debido a que los altos niveles de alcalinidad que se tienen en el lixiviado crudo controlan los cambios de pH y éstos afectan de manera significativa el rendimiento del proceso de coagulación.

En el caso específico del lixiviado de Bordo Poniente, los altos niveles de alcalinidad del lixiviado crudo se deben principalmente a la presencia de iones carbonato y bicarbonato ($\text{CO}_3^{=}$ y HCO_3^{-}), los cuales se deben a las condiciones del suelo que presenta altos niveles de sales minerales en esta zona, además de que durante el proceso de degradación anaerobia de los residuos sólidos se tiene una formación de metano y de dióxido de carbono, éste último se transfiere con facilidad al agua dando como resultado la formación de ácido carbónico, de carbonato y de bicarbonato de acuerdo al esquema siguiente:





En el proceso de acondicionamiento del lixiviado crudo (ya en el laboratorio), lo que ocurre durante la primera etapa de acidificación con ácido sulfúrico es el proceso inverso de estas reacciones y el equilibrio se desplaza hacia el lado izquierdo resultando en la formación de ácido carbónico como en primera instancia y de dióxido de carbono como segundo paso, lo cual se puede observar con la formación de mucha espuma durante el proceso de acidificación (Monje, 2004).

En la segunda etapa de acondicionamiento, el exceso de ácido sulfúrico que se encuentra en el lixiviado crudo se neutraliza con hidróxido de sodio mediante una reacción típica ácido - base y así regresar la alcalinidad necesaria al lixiviado (como OH⁻) para el proceso de coagulación.

Los resultados que muestran una mejoría clara en el proceso de coagulación mediante el acondicionamiento del lixiviado se muestran en las tablas 4 y 5:

Tabla 4. Resultados del acondicionamiento del lixiviado (Monje, 2004).

Propiedad	%Remoción	
	Sin acondicionamiento	Con acondicionamiento
Color	20	90
Turbiedad	0	60
DQO	20	45



Tabla 5. Remoción de DQO por coagulación en lixiviados (Amonkrane, *et al* 1997, Trebouet, *et al* 2001, Tatsi, *et al* y Monje, 2004).

Coagulante	Dosis (mg/L)	DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	% Remoción	Referencia
FeCl ₃	5667	4100	1845	55	Amokrane, <i>et al</i> 1997
Al ₂ (SO ₄) ₃	5985		2378	42	
FeCl ₃	4357	2150	967	55	Trebuoet, <i>et al</i> 2001
FeCl ₃	2000	1500	300	80	Tatsi, <i>et al</i> , 2003
Fe ₂ (SO ₄) ₃	2400	4580	1511	67	Monje, 2004

1.5.3 Procesos de degradación biológica.

Entre los principales procesos de degradación biológica que se aplican para el tratamiento de lixiviados se encuentran las lagunas de aireación, la degradación aeróbica y anaeróbica, los reactores batch secuenciales (SBR) y los procesos de nitrificación-desnitrificación (Ömán y Cerne, 2002). Sin embargo para que los procesos de degradación biológica se apliquen con éxito se necesitan dos condiciones fundamentales: primero se debe de asegurar la cantidad de nutrientes para las bacterias y segundo se debe evitar la inhibición. En 1992 Ahnert y Ehring afirmaron que el riesgo más importante para los procesos microbianos se debe a los compuestos recalcitrantes contenidos en los lixiviados por lo que ésta opción de tratamiento solo es efectiva en lixiviados jóvenes.



1.5.4 Procesos de degradación electroquímica.

Des de hace 10 años aproximadamente se ha sugerido el uso de la oxidación electroquímica para el tratamiento de lixiviados con bajo contenido de materia orgánica biodegradable. La oxidación electroquímica es un proceso anódico en el que como primera etapa se produce oxígeno al efectuar una descarga eléctrica en el agua, después el oxígeno formado se transforma en combinación con el agua en radicales libres OH, debido nuevamente a la descarga anódica. Investigaciones anteriores reportan remociones de DQO, COT y color de hasta 80%, 57% y 86% respectivamente, sin embargo cuando la DQO inicial del lixiviado se encuentra por arriba de las 400 ppm, las remociones disminuyen drásticamente, aunado a esto, el consto de los procesos electroquímicos es todavía muy alto en comparación de otros procesos fisicoquímicos y biológicos (Cossu, *et al*, 1998, Bueno y Bertazzoli, 2005).

Como último punto en este apartado, en la tabla 6 se presenta un resumen del tratamiento de lixiviados estabilizados por medio de diferentes procesos (fisicoquímicos, de separación, electroquímicos).



Tabla 6. Diferentes métodos aplicados en el tratamiento de lixiviados estabilizados.

Tratamiento	Reactivos	Resultados	Referencia
Precipitación Química	Ca(OH) ₂ NaOH FeS NaHS	Remoción de metales (As, Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Ag, Hg, Cr y Fe) hasta del 90%. Remoción de color, turbiedad, materia en suspensión del 70 al 90%. Reducción de materia orgánica DQO de 20 a 40%.	Monje, 2004
Coagulación-floculación	Al ₂ (SO ₄) ₃ FeCl ₃ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Reducción la DQO desde el 67% hasta el 80%	Tatsi, <i>et al</i> , 2003 Monje y Orta, 2004
Adsorción	CAG	Remoción de materia orgánica del 50 al 60% Remoción de nitrógeno amoniacal del 70% Eliminación de orgánicos volátiles (VOC's).	Monje, 2004
Oxidación Electroquímica	Electrodos de TiO ₂ , RuO ₂ , SnO ₂ y PbO ₂	Reducción de DQO desde el 37 hasta el 80% Reducción de COT del 57% Reducción de color del 86% Reducción del nitrógeno amoniacal del 49%	Cossu, <i>et al</i> , 1998 Bueno y Bertazzoli, 2005
Procesos de membrana	Membranas de polipropileno y poliacrilonitrilo	Reducción de la DQO del 80% Remoción de metales	Trebouet, <i>et al</i> , 2001



1.5.5 Esquemas de tratamiento de lixiviados

Los procesos explicados con anterioridad por si solos, no se utilizan para la el tratamiento de lixiviados (estabilizados sobre todo), si no que se utilizan como parte de un esquema general de tratamiento. En la actualidad se pueden encontrar diversos esquemas o rutas de tratamiento de lixiviados y el orden de las operaciones o procesos que se llevan a cabo dependen principalmente de la composición del lixiviado y de las circunstancias económicas de la región donde se encuentren.

Los esquemas de tratamiento mas usados pueden resumirse básicamente de acuerdo a lo siguiente:

1. Coagulación-Floculación – Oxidación química – Tratamiento biológico.
2. Coagulación-Floculación – Tratamiento biológico - Oxidación química.
3. Oxidación química – Tratamiento biológico.
4. Tratamiento biológico – Oxidación química.
5. Coagulación-floculación – Procesos de membrana.

Para una eficiente remoción de la MOR en los lixiviados se podrían aplicar prácticamente todos los esquemas presentados con anterioridad, a excepción de los casos (2) y (4) debido a la propiedad recalcitrante de que las sustancias húmicas no se degradan por la vía biológica, para el caso (5) el inconveniente es la disposición de los residuos que se tienen en las membranas, además del alto costo del proceso, y de los casos (3) y (1), el mas atractivo económicamente es el segundo ya que se disminuye el consumo de reactivos para la degradación química de la MOR.

En el caso específico de México, el esquema que se sigue para el tratamiento de los lixiviados provenientes del relleno sanitario “Bordo Poniente” es el siguiente (Monje, 2004):



La planta trata un caudal de 3.0 L/s, donde el tratamiento se efectúa en dos módulos de 1.5 L/s cada uno, mediante una combinación de procesos fisicoquímicos: acidificación-neutralización, coagulación-floculación, sedimentación, oxidación química y filtración en arena (Figura 4).

La acidificación-neutralización es una operación que consiste en adicionar ácido sulfúrico al 98% hasta obtener un pH entre 1.5-2.0 con el fin de acidificar la materia orgánica del lixiviado y posteriormente se neutraliza con hidróxido de sodio al 30% para obtener un pH entre 7-8. El lixiviado acondicionado es tratado por coagulación-floculación utilizando una mezcla de sulfato de aluminio o cloruro férrico, con dosis de 0.738 y 1.136 g/L, respectivamente. Después de la correspondiente etapa de sedimentación, el efluente de coagulación es sometido a un proceso de oxidación química con peróxido de hidrógeno al 50%, para tratar la materia orgánica remanente. Las siguientes etapas se realizan para remover el exceso de hierro de la coagulación y los sólidos en suspensión.

El efluente que resulta del tratamiento se utiliza como agua de riego para los caminos del mismo relleno. Los lodos generados en las etapas de coagulación y sedimentación se acondicionan mediante un polímero y se conducen hacia un cárcamo. De ahí son enviados por bombeo a una deshidratadora centrífuga, en la que se elimina gran parte del agua que contienen. Finalmente se disponen en celdas especiales del relleno sanitario

Las remociones que se tienen con este sistema en DQO y color son del 40% al 60% y de 70% a 85% respectivamente. Sin embargo, uno de los inconvenientes es el costo del tratamiento (240 pesos por cada m³) (Orta, *et al.*, 1999) por el alto consumo de reactivos.

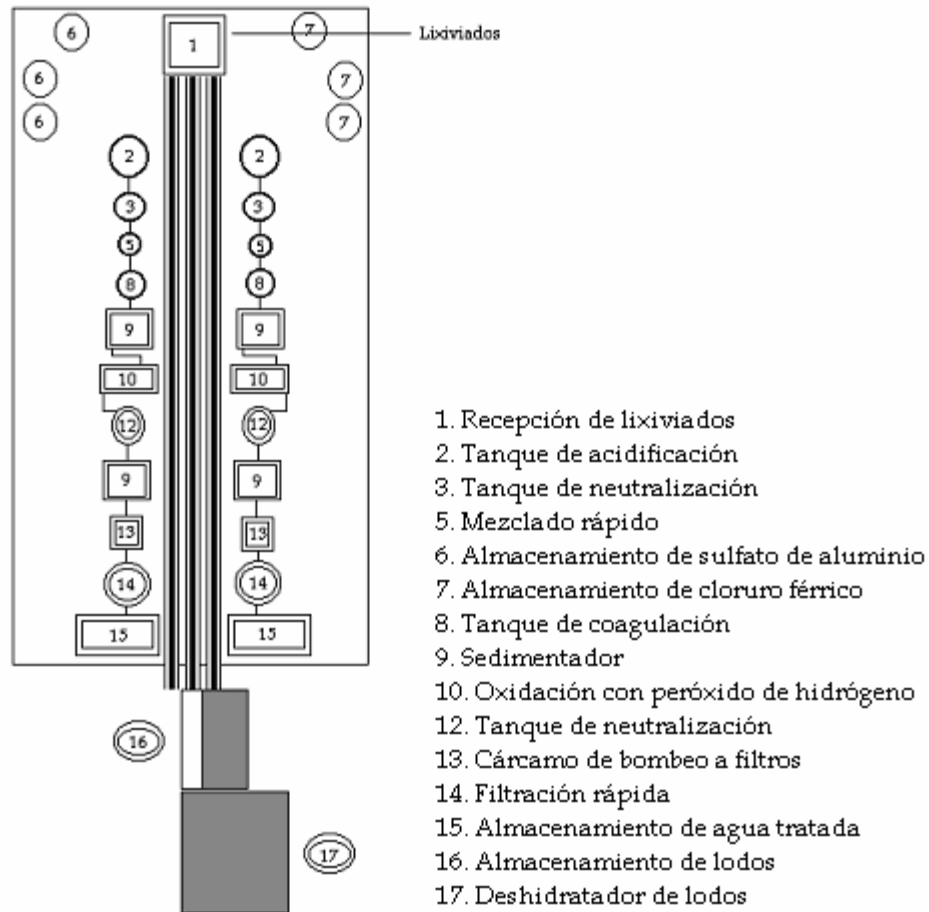


Figura 4. Tren de tratamiento de la planta de lixiviados del RS de Bordo Poniente
(Monje, 2004)



1.6 Ozonación y procesos de oxidación avanzada.

A temperatura y presión ambiente el ozono es un gas inestable, ligeramente mas pesado que el aire, en si, el ozono es una variedad alotrópica del oxígeno que posee tres átomos de oxígeno y éstos están unidos en forma que dan una estructura inestable como consecuencia de la rotación de los enlaces para formar moléculas. Se genera por la activación de la molécula diatómica del oxígeno, esta activación puede ser provocada por la acción de una descarga eléctrica o por la energía de radiación ultravioleta (Rasumovski, 1984).

Desde principios del siglo XX es conocida la acción desinfectante del ozono, sin embargo es en los últimos veinte años cuando éste agente químico ha adquirido una gran importancia en el tratamiento de aguas, debido a que es un poderoso agente oxidante con un potencial de oxidación de 2.07 volts (el tercero en la naturaleza) mostrado en la tabla 7.

Tabla 7. Potencial de oxidación de los principales agentes oxidantes (Beltrán, *et al*, 1997).

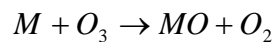
Agente	Potencial de oxidación (volts)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Ácido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Ácido hipoiodoso	1.45
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Iodo	0.54



En aire seco y agua limpia el ozono presente reacciona directamente como ozono molecular, sin embargo en el agua que contiene impurezas oxidables o en el aire que contiene una alta humedad y/o baja exposición a la radiación ultravioleta (254 nm), la molécula de ozono se disocia rápidamente y por medio de una serie de reacciones complejas de tipo radical, produce radicales hidroxilo (OH^\bullet) de un corto tiempo de vida. Así, en un proceso de ozonación es posible considerar dos vías de acción oxidante:

- a) *La reacción directa* entre el ozono molecular y los contaminantes disueltos en el agua.
- b) *La reacción indirecta* radical derivada de las reacciones entre los radicales (OH^\bullet) (generados por la descomposición del ozono en el agua) y los propios contaminantes disueltos.

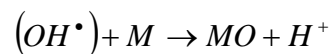
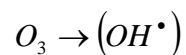
La reacción directa del ozono molecular se realiza bajo el siguiente esquema general:



Donde M es una molécula oxidable y MO es la molécula oxidada.

Este tipo de reacciones se presentan a pH ácido (2-7), y son selectivas a compuestos aromáticos, alifáticos insaturados y grupos funcionales específicos. Los productos resultantes son moléculas más polares, por ejemplo ácidos y aldehídos orgánicos, además son solubles en agua, menos volátiles y lipofílicos (R. Gracia, *et al*, 1995).

La reacción indirecta del ozono en medio acuoso se presenta bajo el siguiente esquema:





En las reacciones indirectas, el ozono reacciona con el agua formando especies de radicales libres ($\text{OH}\bullet$), que reaccionan con los compuestos orgánicos mediante un mecanismo de tipo radical. Este tipo de reacciones se llevan a cabo a pH básico (8-12) y son menos selectivas y más rápidas que la reacción del ozono molecular, por lo que prácticamente oxidan a la mayoría de los compuestos orgánicos presentes en el agua (R. Gracia, *et al*, 1995).

En sistemas acuosos, ambos tipos de reacción ocurren simultáneamente. La proporción en la cual la reacción indirecta supera a la reacción directa involucra la dependencia que tiene el mecanismo de ozonación de un cierto número de factores, como:

- ❖ Tipos de impurezas presentes
- ❖ pH
- ❖ Presencia de compuestos que eliminen radicales libres.
- ❖ Carácter iónico de la solución.

1.6.1 Procesos de oxidación avanzada.

La formación deliberada de radicales libres hidroxilo por la descomposición de ozono (mediante radiación UV a 254 nm, con pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno, por ultrasonicación, por el aumento de pH, por la adición de TiO_2 , etc.) es la base para el término tecnológico “oxidación avanzada con ozono”. Existen otras formas combinadas para generar radicales hidroxilo libres además del ozono; por ejemplo, radiación UV más peróxido de hidrógeno, radiación UV más TiO_2 , peróxido de hidrógeno más hierro (reactivo fenton), etc. En consecuencia la formación de radicales libres hidroxilo por cualquier procedimiento se la ha dado el nombre de “procesos de oxidación avanzada” (AOP's) por sus siglas en inglés (Rice, 1997).

Cabe destacar que de la mayoría de los AOP's conocidos, los mayores generadores de radicales libres $\text{OH}\bullet$ son los procesos que involucran al ozono como se muestra en la tabla 8.



Tabla 8. Radicales OH generados por AOP's a temperatura ambiente (Gulyas, 1997).

Proceso	Radicales Generados	Referencia
Ozonación a pH básico	• OH, • O ₂ ⁻ , HO ₂ , • O ₃ , HO ₃ [•]	Stahelin <i>et al</i> , 1984
O ₃ /H ₂ O ₂	• OH, • O ₂ ⁻ , HO ₂ , • O ₃ , HO ₃ [•]	Stahelin and Hoigné, 1985, Stahelin <i>et al</i> , 1984.
O ₃ /UV	• OH	Lee, 1981
H ₂ O ₂ /UV	• OH, HO ₂	Köppke and Von Hagel, 1991
Oxidación fotocatalítica	• OH, O ₂ [•]	Bahnmann <i>et al</i> , 1991
Foto-Fenton (UV/Fe ⁺⁺ /H ₂ O ₂)	• OH	Pignatello and Sun, 1995
Fenton (Fe ⁺⁺ /H ₂ O ₂)	• OH	Lin and Peng, 1995
Irradiación electrónica	• OH, • H, • O ₂ ⁻ , HO ₂	Kurucz <i>et al</i> , 1991
Irradiación gamma	• OH, HO ₂	Getoff, 1986
Ultrasonido	• OH, HO ₂	Petrier <i>et al</i> , 1992
Ultrasonido/H ₂ O ₂	• OH	Lin <i>et al</i> , 1996

Debido a que el radical hidroxilo es un agente oxidante mas fuerte que el ozono molecular (potencial de oxidación de 2.8 v para el OH contra 2.07 v para el ozono), parecería que los procesos de oxidación avanzada se pueden aplicar para resolver cualquier problema de tratamiento de aguas. Sin embargo estos procesos de oxidación avanzada no son siempre prácticos desde el punto de vista económico, debido a que el tiempo de vida media de los radicales hidroxilo es muy corto (nanosegundos), y la concentración de estos radicales en soluciones acuosas nunca sobrepasa los 10^{-12} - 10^{-13} M (Glaze W and Kang J, 1989).

En plantas industriales y plantas piloto se debe de demostrar si realmente existe una ventaja al utilizar los AOP's. En la práctica una alta cantidad de compuestos inhibidores, como carbonatos podrían eliminar los radicales hidroxilo. De ésta manera los radicales generados no son utilizados por el proceso de tratamiento.

En agua residual real existen formas adicionales en las que los radicales de hidroxilo reaccionan sin causar un fuerte impacto en el resultado del tratamiento. Las siguientes consideraciones son importantes para utilizar AOP's:

1. El potencial producido de radicales hidroxilo
2. La cantidad de radicales inhibidores
3. Los requerimientos de energía
4. El diseño de la planta
5. Inversión inicial y costos de operación

1.6.2 Aplicación del ozono para el tratamiento de lixiviados.

La aplicación de ozono para la degradación de la materia orgánica presente en lixiviados se ha estudiado desde hace un par de décadas (sobre todo en países desarrollados) sin embargo, la mayoría de los estudios realizados con respecto a la ozonación de lixiviados, se enfocan al uso del ozono para remover la materia orgánica en su totalidad y en algunos casos para incrementar su biodegradabilidad, como se muestra en la figura 5.

Forma de aplicación

Sistema de tratamiento.

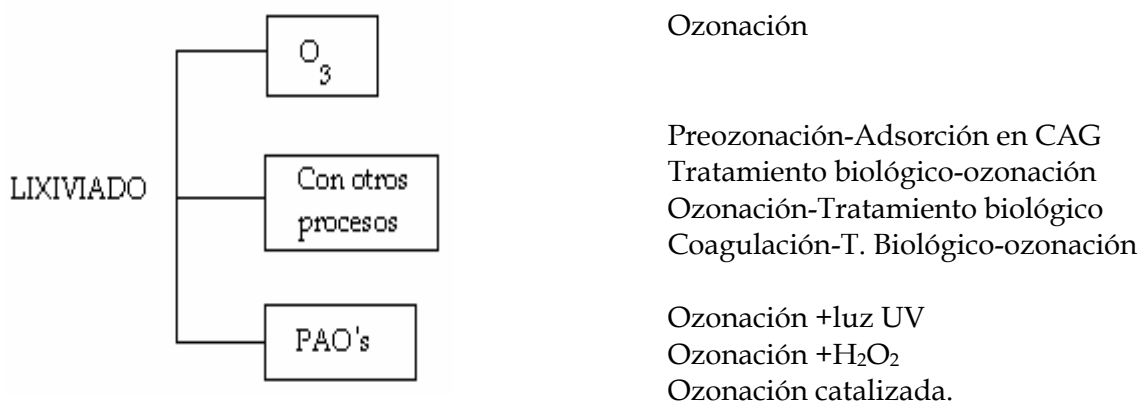


Figura 5. El ozono en el tratamiento de lixiviados (Monje, 2004).



El ozono como único método de tratamiento para remover la materia orgánica no es una opción recomendable, ya que se requieren dosis elevadas y tiempos de reacción prolongados.

En lixiviados con valores iniciales de DQO de 1 hasta 7 g/L, para dosis de 1.3-4.4 mg O₃ / mg DQO y tiempos de reacción desde 60 minutos hasta 4 horas, se obtienen remociones entre 37 y 44% (Ho, *et al.* 1974; Huang, *et al.* 1993). Tales condiciones de reacción son explicables si se toma en cuenta la complejidad y el contenido de MOR de los lixiviados, además de los elevados niveles de alcalinidad (2-5 g/L). En éste último caso, se sabe que los iones bicarbonato y carbonato son los principales consumidores de ozono que inhiben las reacciones vía radicales libres (Staelin y Hoigné. 1985).

Bajo tales condiciones, es importante considerar un *tratamiento previo* a la ozonación, para mejorar la eficiencia y los costos del proceso (Monje y Orta, 2004). Se adoptó un pretratamiento por *coagulación* con sulfato férrico para un lixiviado estabilizado. Debido a que el lixiviado se compone mayoritariamente de sustancias húmicas, las cuales se acomplejan ante la presencia de sales metálicas y precipitan, así se puede eliminar gran parte de la MOR que se encuentra inicialmente en el lixiviado y solo la fracción remanente de sustancias húmicas y compuestos orgánicos se sometería a la oxidación por medio del ozono.

Para establecer de manera mas adecuada los antecedentes que se tienen con respecto a la ozonación de lixiviados se muestra en la siguiente tabla (9) un resumen de las principales aportaciones realizadas con respecto a este tema.



Tabla 9. Aplicación del proceso de oxidación con ozono en el tratamiento de lixiviados
(adaptada de Monje, 2004).

Reactivo	Resultados	Referencia
O ₃ , O ₃ /UV Y ozonación catalítica.	Remoción de DQO del 89-92% y reducción en la absorbancia a 460 nm del 80-93%.	Bigot <i>et al.</i> 1994
O ₃ /H ₂ O ₂	Reducción de DQO del 50 al 80%, Incremento de la relación DBO ₅ /DQO	Bigot, <i>et al.</i> 1994
O ₃ (preozonación)	Modificación de las propiedades de adsorción de la materia orgánica sobre el carbón activado.	Fetting <i>et al.</i> 1996
O ₃	Incremento en la biodegradabilidad de la materia orgánica	Beaman. 1998
O ₃	Remoción de DQO del 60-70%	Baig <i>et al.</i> 1999
O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /T. biológico	Reducción de COT del 50 al 95% Incremento de la relación DBO ₅ /DQO	Haapea, <i>et al.</i> 2002



1.7 Caracterización de lixiviados estabilizados.

La caracterización de lixiviados estabilizados comenzó desde la década del los ochenta, sin embargo hasta ahora no se ha descubierto en su totalidad la composición química de los mismos debido a su matriz altamente compleja. La metodología desarrollada para la caracterización del lixiviado se puede dividir en tres grupos principales:

- a) Caracterización de parámetros generales.
- b) Caracterización de sustancias húmicas.
- c) Caracterización de compuestos orgánicos.

Con respecto al primer punto, se han realizado numerosos trabajos donde determinan características generales de los lixiviados como COT, DQO, DBO₅, COD y color (Harmsen, 1983; Shultz y Kjeldsen, 1986; Ömán y Hynning, 1993; Kang, *et al*, 2002). Esta caracterización es buena, ya permite el tratamiento a nivel industrial de los lixiviados, sin embargo a un nivel mas profundo no se sabe si hay compuestos que son consumidores de reactivos o si existen algunos inhibidores por ejemplo.

La caracterización de las sustancias húmicas se enfoca a la determinación de la distribución de peso molecular de las fracciones de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos. El fraccionamiento de las SH se realiza principalmente por medio de ultrafiltración (UF) donde por medio de una membrana selectiva se van separando las moléculas del las SH por su tamaño.

La cromatografía de exclusión o de permeación en gel, también se utiliza para el análisis de las fracciones del lixiviado, sin embargo en algunos casos se fracciona al previamente al lixiviado en compuestos hidrofóbicos neutros y compuestos hidrofóbicos ácidos (Nanny y Nopawan, 2002). Este fraccionamiento de las SH permite vislumbrar su estructura química, pero todavía no se tiene información de los demás compuestos orgánicos.



La caracterización de compuestos orgánicos es el área de análisis cualitativo y cuantitativo que presenta mayores dificultades, ya que en la mayoría de los trabajos previos realizados para lixiviados estabilizados no se han podido detectar muchos compuestos (Harmsen, 1983; Shultz y Kjeldsen, 1986; Kang, *et al*, 2002). Esto se debe al alto grado de estabilización de los lixiviados donde la mayoría de la MOR está compuesta por las SH y solo una pequeña parte por los demás compuestos orgánicos.

Sin embargo si se tienen algunos antecedentes exitosos de la caracterización de los compuestos orgánicos en lixiviados estabilizados donde la técnica utilizada fue la del fraccionamiento de lixiviado por medio de fracciones orgánicas realizadas con solventes afines a la estructura química de los compuestos a separar (Ömán y Hynning, 1993; Nanny y Nopawan, 2002):

Basándose en estos antecedentes, en el presente trabajo se propone “fraccionar” al lixiviado pretratado en función de su estructura química y su reactividad con ozono en los siguientes grupos:

1. Ácidos fúlvicos (AF) y fracciones ligeras de ácidos húmicos (FLAH).
2. Ácidos orgánicos simples (AS) y subproductos de ozonación de sustancias húmicas (SOSH)
3. Hidrocarburos aromáticos (HAr)
4. Hidrocarburos alifáticos (HA).

La caracterización cualitativa y semi-cuantitativa de estos grupos corresponde a uno de los aportes principales del presente trabajo ya que por medio de ésta caracterización se puede profundizar con respecto al estudio cinético de la ozonación del lixiviado pretratado, realizando un perfil de concentración para cada grupo y determinando su constante de velocidad de degradación.

CAPITULO 2.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Lixiviado empleado en el estudio.

La muestra real del lixiviado estabilizado que se utilizó en este estudio fue proporcionado por el grupo de investigación que encabeza la Dra. Maria Teresa Orta de Velásquez en la Coordinación de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM y proviene del lote 22/XI/04, muestreado de las etapas I y II del RS de Bordo Poniente de la Cd. de México que se muestra en la figura 6.

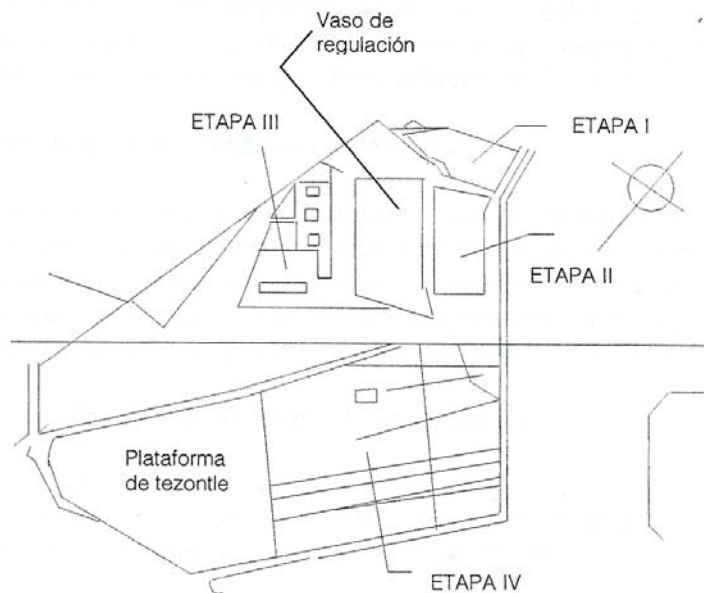


Figura 6. Ubicación de las etapas de disposición del RS de Bordo Poniente.

En el 2004 I. Monje evaluó las características fisicoquímicas generales para los lixiviados estabilizados (crudos) provenientes del RS de Bordo Poniente, los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla donde se reportan los valores máximos y mínimos obtenidos en el estudio.



Tabla 10. Características fisicoquímicas promedio del lixiviado crudo (Monje, 2004).

Parámetro evaluado	Intervalo de valores (mg/L, excepto donde se indique)
pH	8.5 - 9.0
Color (U Pt-Co)	1,300 - 8,300
Conductividad (μ mhos/cm)	12,000 - 40,000
Alcalinidad como CaCO_3	2,800 - 12,000
Sólidos disueltos totales	7,300 - 16,000
Salinidad (g NaCl/L)	30 - 35
N- NH_3	250 - 1,200
DQO	980 - 4,580
DBO ₅	10 - 20

De las características anteriores podemos destacar la cantidad de materia orgánica referida al DQO y DBO₅, ya que su relación ($\text{DBO}_5/\text{DQO} \ll 0.1$) nos indica el fuerte grado de estabilización en el que se encuentra el lixiviado crudo, aunado a esto, los valores de alcalinidad (HCO_3^-) y salinidad (Cl^-) se encuentran en proporciones muy altas, lo que pudiera afectar el tratamiento del lixiviado por otros procesos de oxidación avanzada, debido a que los iones bicarbonato y cloruro son inhibidores de la reacción por radicales libres (OH^\cdot). Sin embargo, resulta conveniente mencionar que los altos valores de salinidad (que incluso se comparan con el agua de mar) y alcalinidad son producto del agua freática de la zona en la que se encuentra el RS de Bordo Poniente por lo que esta característica es única en este lixiviado.

De los valores presentados en la tabla anterior, únicamente la demanda bioquímica de oxígeno y el nitrógeno amoniacal se presentan en la norma NOM - 001 - ECOL- 1996, donde solo el valor de nitrógeno amoniacal rebasa el límite máximo permisible, sin embargo esto no quiere decir que el lixiviado no sea una fuente peligrosa de contaminación hacia los cuerpos receptores de agua nacionales, ya que como se ha dicho con anterioridad los lixiviados presentan altas concentraciones de MOR, así como concentraciones menores de compuestos orgánicos tóxicos, lo que los hace efluentes potencialmente dañinos al medio ambiente y a la salud humana.

2.2 Pretratamiento del lixiviado crudo por coagulación.

El pretratamiento del lixiviado crudo se realizó con base a las condiciones óptimas que se encontraron para este efluente en particular, reportados en el trabajo de Orta, *et al.* 1999, donde se evaluaron distintos coagulantes a diferentes concentraciones. En el presente trabajo se utilizó sulfato férrico comercial (Ferrix-3 de kemwater) a una concentración de 2.4 g/L, durante un tiempo de treinta minutos. La secuencia del proceso de coagulación original, que está modificado en este estudio, se presenta en la figura 7:

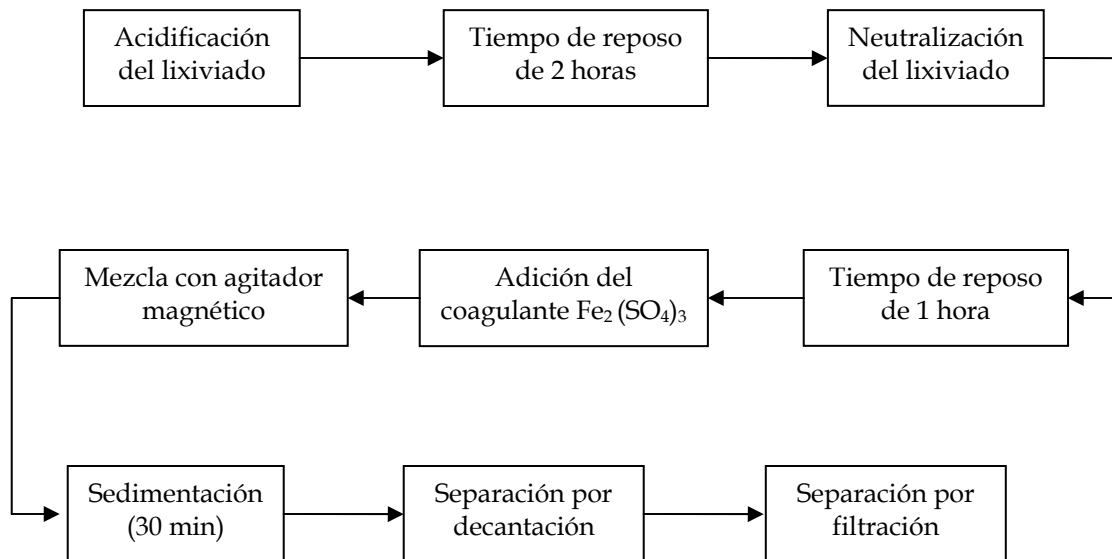


Figura 7. Proceso de coagulación del lixiviado crudo.

2.3 Esquema general de la metodología experimental

La metodología experimental del presente trabajo se llevó a cabo bajo el siguiente arreglo para la ozonación del lixiviado y la identificación de los compuestos iniciales y de los productos de reacción:

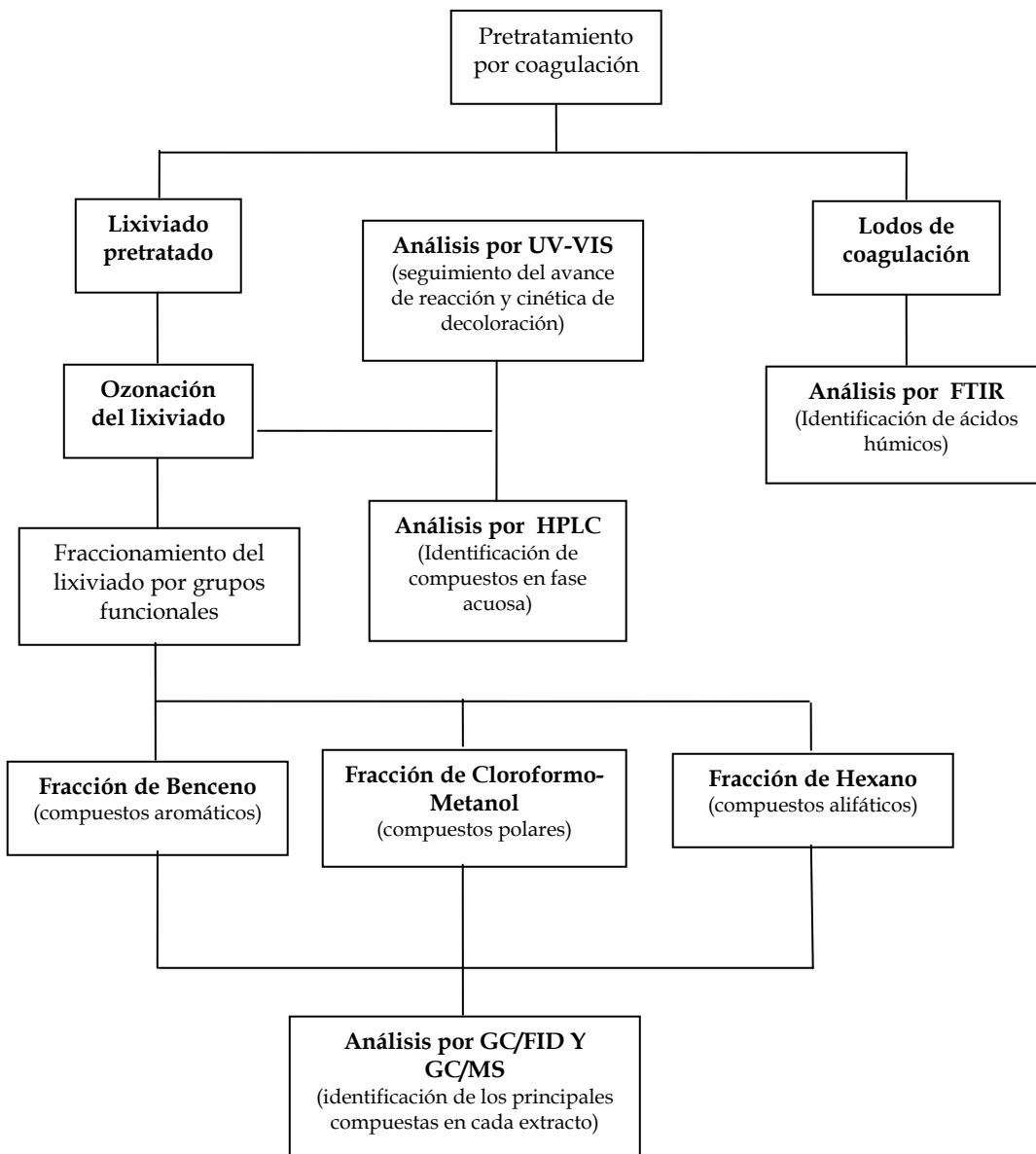


Figura 8. Esquema de la metodología experimental

2.4 Arreglo experimental a nivel laboratorio para la ozonación del lixiviado pretratado.

El esquema experimental que se utilizó para llevar a cabo la ozonación del lixiviado pretratado se muestra en la figura 9, básicamente el equipo consta de un tanque de oxígeno extra seco (99.5%) de Infra que alimenta a un generador de ozono tipo corona de descarga HTU500 G (“AZCO” INDUSTRIES LIMITED Canadá) con regulación de flujo de oxígeno de 0 a 5 mL/min y con una producción de ozono de 0 a 25 mg/L. Cabe aclarar que los experimentos se llevaron a cabo con un flujo de 5 mL/min y 25 mg/L.

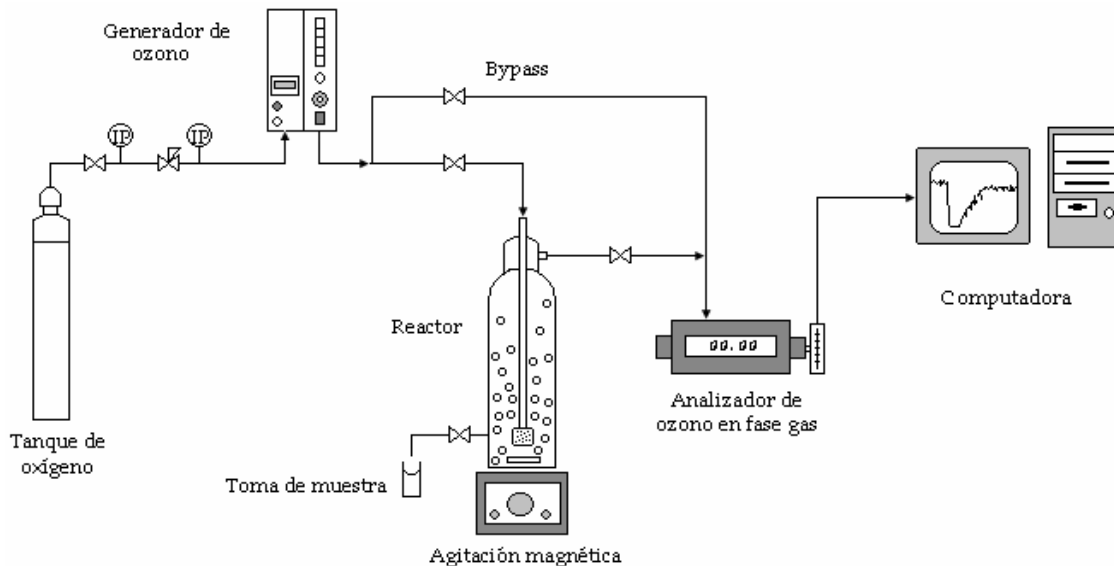


Figura 9. Esquema de la instalación del equipo a nivel laboratorio.

La ozonación del lixiviado pretratado se realizó en un reactor tipo semicontinuo (0.5 L) donde la mezcla ozono-oxígeno se inyectó al reactor mediante un dispersor colocado en la parte inferior del reactor. Con el fin de obtener una mejor distribución del ozono en el reactor se utilizó agitación magnética a 120 rpm.

El análisis del ozono en fase gas se efectuó con un analizador OZONE MONITOR BMT 930 (BMT MESSTECHNIK GMBH), con detector UV para medir el contenido de ozono en mg/L. Este analizador se conectó a una computadora personal para construir la curva experimental de saturación-reacción del lixiviado con ozono (ozonograma).



El bypass se mostrado en la figura 9 se utiliza para medir la concentración inicial de ozono en el sistema y después el flujo se cambia al reactor para de ésta manera construir el ozonograma correspondiente.

Se estudiaron diferentes series de ozonaciones a las condiciones siguientes: el volumen del lixiviado pretratado en el reactor fue de 400 ml, el flujo de la mezcla ozono-oxígeno se mantuvo constante a 5 mL min⁻¹. La concentración de ozono a la entrada del reactor fue de 24-25 mg/L. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20 ± 2 °C). El tiempo total de reacción fue de 90 minutos. El único parámetro que se varió durante las experimentaciones fue el pH inicial de la muestra del lixiviado pretratado, el cual se modificó con soluciones de ácido sulfúrico 0.01 N e hidróxido de sodio 0.1 N. Las condiciones de pH fueron: 3, 6, 8 y 12. Se tomaron muestras del lixiviado durante la reacción a los primeros 5 minutos y después a 10, 20, 30, 60 y 90 minutos, y después se les agregó 0.06 g de bicarbonato de sodio para inhibir la reacción radical en cada muestra.

2.5 Preparación de muestras para el análisis instrumental

Como se puede observar en el esquema de la figura 8, las muestras ozonadas de lixiviado fueron sometidas a distintos análisis instrumentales con el propósito de realizar la identificación de sus principales componentes, a continuación se describirá la preparación preliminar antes de realizar cada uno de los análisis instrumentales.

- ❖ Para la espectroscopia UV-VIS, solo se filtró la muestra con acrodiscos de Gelman (0.45µm) para eliminar residuos de bicarbonato presentes.
- ❖ En el caso de la cromatografía de líquidos HPLC, se filtró la muestra con acrodiscos de Gelman (0.45µm) como en el caso anterior con el mismo fin.
- ❖ Para el análisis de absorción atómica, el lixiviado crudo se filtra con papel filtro Whatman del no. 5 y la fase acuosa se lleva a digestión ácida con ácido nítrico concentrado.



❖ Caso especial es el del fraccionamiento del lixiviado pretratado y de las muestras ozonadas, donde se realizaron extracciones líquido - líquido con solventes afines a cada uno de los grupos funcionales a los cuales se fraccionó el lixiviado. Así, las muestras se fraccionaron básicamente en tres grupos:

1. Compuestos Aromáticos.
2. Compuestos Polares.
3. Compuestos Alifáticos.

La secuencia de extracción de las muestras se llevo a cabo en el orden descrito debido a que se va de lo particular a lo general respecto a los grupos funcionales que se quieren separar con cada uno de los solventes de acuerdo con lo expuesto por Harmnsen (1983). Por mencionar un ejemplo, si utilizáramos primero al hexano, muchos compuestos orgánicos se tendrían en esta fase, sin una separación eficiente.

Para los compuestos aromáticos se utilizó benceno grado cromatográfico de Aldrich en una proporción de muestra-solvente de 100:1 y durante un tiempo de una hora con agitación magnética en un matríz erlenmeyer, a temperatura ambiente ($20 \pm 2^\circ \text{C}$), posteriormente se separan las fases orgánica y acuosa en un embudo de separación graduado y las muestras orgánicas se analizan por GC/FID y GC/MS.

Cabe destacar que la fase acuosa no se analiza debido a la idea original de las condiciones de extracción reportadas en literatura (Harmsen, 1983). Sin embargo, la relación muestra solvente reportada en literatura no resultó eficiente para la identificación de los compuestos en las fracciones orgánicas en el lixiviado debido a su baja concentración, esto se debe al grado de estabilización del lixiviado ya que los compuestos orgánicos presentan una baja concentración en este tipo de lixiviados. Por esto se modificaron las condiciones de extracción con una relación de muestra solvente de 100:1 para concentrar a los compuestos en la fase orgánica.



Los compuestos polares se extrajeron con una mezcla de cloroformo-metanol (2:1) (Harmnsen, 1983) y con una relación de muestra-solvente de 100:1, bajo el mismo procedimiento escrito con anterioridad para el caso de las muestras extraídas con benceno; por último se extrajeron los compuestos alifáticos con hexano grado cromatográfico de Aldrich a las mismas condiciones.

2.6 Descripción de los métodos instrumentales para el seguimiento de la degradación de la materia orgánica y la identificación de compuestos orgánicos en el lixiviado.

Para realizar el seguimiento de la degradación de la materia orgánica, se realizaron análisis del lixiviado a diferentes tiempos de reacción con ozono mediante la espectroscopia UV-Visible. La cromatografía de líquidos y de gases se utilizó con el fin de identificar los principales compuestos presentes en las muestras del lixiviado pretratado y ozonado.

Finalmente la espectrofotometría de absorción atómica fue utilizada para cuantificar metales. En seguida se describirán de manera general las condiciones de análisis de cada uno de los métodos analíticos mencionados.

2.6.1 Espectroscopia UV-Visible (UV-VIS).

El seguimiento de la reacción se realizó con la absorbancia de las muestras ozonadas en el espectrofotómetro de UV-Visible “UV/VIS Spectrometer LAMBDA 2S” de Perkin-Elmer acoplado a una computadora personal con el Software UV WIN LAB.

Se realizó el barrido de todas las muestras ozonadas desde 185 hasta 490 nm, con una velocidad de barrido de 240 nm/min, observándose la variación de los espectros correspondientes a la materia orgánica. Cabe aclarar que estas condiciones de análisis se obtuvieron en el transcurso de la experimentación.



2.6.2 Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).

El análisis de las muestras acuosas y estándares de ácidos orgánicos (oxálico y malónico) se realizó mediante la cromatografía de líquidos de alta resolución con un cromatógrafo Perkin Elmer, equipado con un detector de UV-VIS serie 200 (190–460 nm). Se utilizó una columna MILLIPORE de fase inversa Spheri-5 ODS, de silica 250 mm de longitud y 4.6 mm de diámetro.

Se aplicó un método isocrático optimizado para la determinación de ácidos orgánicos (J. Vivero, 2004), utilizando como fase móvil una mezcla de solventes agua -acetonitrilo-ácido fosfórico (89.9:10:0.1) con una velocidad de flujo de 0.7-0.8 mL min⁻¹ y a las longitudes de onda de 210 y 265 nm debido a que a esos valores se observaron los máximos de absorbancia.

2.6.3 Cromatografía de gases acoplada a detector de ionización de flama (GC/FID).

El análisis de los extractos de benceno, cloroformo-metanol y hexano se realizó por medio de un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama Varian CP 3380 con una columna capilar Quadrex 007 (metil 50%-fenil silicona) de 25 m de longitud y 1.0 µm de diámetro. Se inyectó 1 µL de muestra a una temperatura de horno programada desde 30 °C durante 2 minutos hasta 200 °C durante 8 minutos, con una rampa de 6 °C/min, y un flujo de 1.4 ml/min. La temperatura del detector se programó a 250 °C y la temperatura del inyector a 220 °C, se utilizó nitrógeno como gas portador. Es necesario mencionar que éstas condiciones de análisis se adaptaron de otros análisis para lixiviados, reportados con anterioridad (Harmsen, 1983; Schultz and Kjeldsen, 1986; Nanny and Novapaw, 2002).



2.6.4 Cromatografía de gases acoplada a detector de masas (GC/MS).

El análisis e identificación de los compuestos presentes en las diferentes fracciones se realizó con cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masa GC-MS AutoSystem XL, TurboMass de Perkin Elmer con una columna capilar SPB-225 (30 m x 0.25 mm). Se inyectó 1 μL de muestra bajo la temperatura de horno programada desde 30 $^{\circ}\text{C}$ (durante 5 minutos) hasta 220 $^{\circ}\text{C}$ (durante 8 minutos), con un rampeo de 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Estas condiciones se seleccionaron de acuerdo con lo expuesto para el análisis GC/FID.

2.6.5 Espectrofotometría de absorción atómica. (AA)

El análisis de las muestras de lixiviado crudo y pretratado se llevó a cabo por medio de una digestión con ácido nítrico concentrado de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Se agrega 1 mL de la muestra de lixiviado en un vaso de precipitados y posteriormente se añaden 5 mL de HNO_3 concentrado y se cubre el vaso con un vidrio de reloj.
2. Se evapora la solución a ebullición lenta y cuando es necesario se agrega HNO_3 concentrado hasta que la digestión sea completa.
3. Después se filtra la muestra con un papel filtro del no. 5 de Whatman para evitar que los materiales disueltos obstruyan el atomizador.

Posteriormente se realizó el análisis en un espectrofotómetro de absorción atómica de Perkin-Elmer con preparación de estándares a cada una de las concentraciones siguientes para cuantificar los metales Fe, Ni, Cr, Pb, y Zn.

- 0.1 ppm
- 0.5 ppm
- 1.0 ppm
- 1.5 ppm



El método de digestión y análisis descrito se realizó con base a los métodos normalizados de la APHA, AWWA y la WPCF para análisis de metales pesados en aguas residuales (S. Clesceri, *et al*, 1992).

2.6.6 Espectrofotometría de infrarrojo por transformada de fourier (FTIR)

Los lodos de coagulación se analizaron mediante esta técnica donde se filtran los sedimentos de la coagulación con papel filtro Whatman del no. 5, en seguida se llevan a sequedad en un horno a 100 °C durante 48 horas. Después se analizan en el equipo Spectrum One de Perkin Elmer por medio de la técnica de la pastilla de KBr donde se colocan los sedimentos de coagulación y se realiza el barrido del espectro en infrarrojo.



CAPITULO 3.- RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1 Caracterización del lixiviado crudo.

3.1.1 Análisis de metales pesados por absorción atómica.

El análisis de metales pesados en el lixiviado crudo se llevó a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica de Perkin Elmer, donde se identificaron y cuantificaron los metales que se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 11. Metales pesados analizados por absorción atómica en el lixiviado crudo.

Metal	Concentración (ppm)
Fe	4.3
Ni	1.2
Cr	0.9
Pb	0.8
Zn	0.5

Las concentraciones reportadas en investigaciones anteriores de análisis de metales pesados de lixiviados estabilizados (Manning y A. Bewsher, 1997; Monje, 2004) concuerdan con los resultados obtenidos en este estudio, también es importante aclarar que se decidió analizar éstos metales en particular debido a fines comparativos, ya que éstos metales son los que mas se han reportado en estudios anteriores, sin embargo se recomienda analizar otros metales que pudieran ser tóxicos como Cd, y As por ejemplo.

De los metales cuantificados solo el Cr y el Pb rebasan el límite máximo permisible de acuerdo a la NOM-001-ECOL-1996 por lo que no debe permitirse la descarga de éstos metales disueltos en aguas o bienes nacionales.

3.2 Pretratamiento del lixiviado crudo por coagulación.

El pretratamiento por coagulación del lixiviado crudo mostró buenos resultados en cuanto a la reducción de la absorbancia en la región visible de la MOR presente, así como también resultado indicado para la seguida ozonación del lixiviado con el fin de eliminar la materia orgánica remanente, los resultados mas detallados de esta etapa se presentan a continuación.

3.2.1 Resultados de la coagulación del lixiviado crudo.

La coagulación del lixiviado crudo mostró resultados satisfactorios en cuanto a la disminución del color inicial del lixiviado como se puede ver en la figura 10 donde se muestra que el color café rojizo (casi negro) del lixiviado crudo se alcanza a reducir hasta un color ámbar claro correspondiente al lixiviado pretratado.

Otro aspecto importante que vale la pena mencionar es el correspondiente a la remoción de metales pesados con el pretratamiento de coagulación, ya que en los análisis realizados por absorción atómica en lixiviado *pretratado* no se encontraron concentraciones significativas de estos elementos por lo que se deduce que fueron eliminados en esta etapa.

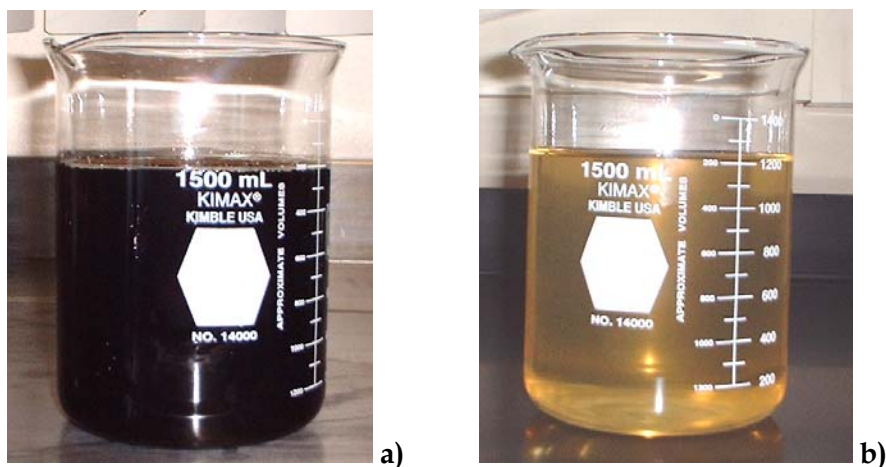


Figura 10. Decoloración del lixiviado (a) lixiviado crudo (b) lixiviado pretratado.

Como se observa en la figura 11 se tiene una gran disminución de la absorbancia en la región visible entre el lixiviado crudo y pretratado, especialmente a los 425 nm donde se presenta la disminución máxima de absorbancia de cerca del 94%, sin embargo en la región UV no se presentan cambios significativos debido a la probable presencia mayoritaria de sustancias húmicas remanentes en el lixiviado pretratado, los cuales no son eliminados en el proceso de coagulación.

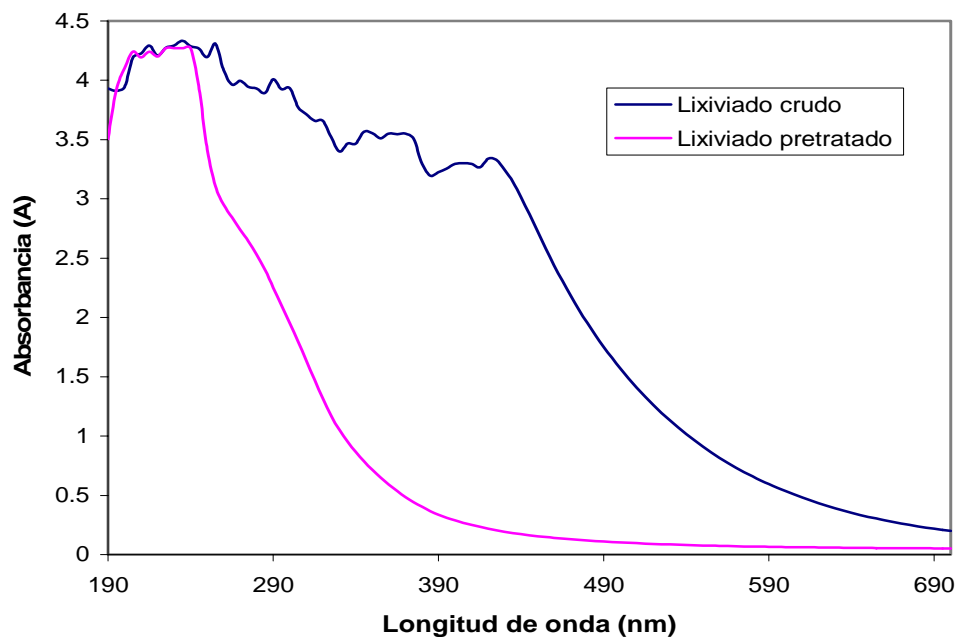


Figura 11. Variación de los espectros UV-VIS del lixiviado crudo y pretratado.

3.3 Caracterización de los lodos de coagulación.

La caracterización de los lodos resultantes del pretratamiento por coagulación con sulfato férrico se realizó mediante el análisis de FTIR. El objetivo de éste análisis es el de corroborar que se han eliminado principalmente los ácidos húmicos del lixiviado crudo y que se deben de encontrar en los lodos de coagulación como lo reporta I. Monje, 2004. Para este fin los lodos fueron sometidos a un pretratamiento que se describe en el punto 2.5.6 y después se sometieron a un análisis por medio de espectroscopia infrarroja.

3.3.1 Identificación de ácidos húmicos por FTIR.

En la figura 12 podemos observar para el caso del estándar de ácidos húmicos dos picos representativos de grupos aromáticos de enlace C=C a los 1450 cm^{-1} y de enlace C-H a los 866 cm^{-1} . El resto de los picos corresponden a doble enlace de alquenos (1650 cm^{-1}) y de aminas y amidas aproximadamente a los 3367 cm^{-1} .

Se observa claramente que el perfil del espectro IR de los lodos de coagulación coincide en la mayoría de los picos característicos para los ácidos húmicos con excepción de un pico representativo de grupos éter a los 1111 cm^{-1} , por lo que se puede confirmar la estructura aromática y de compuestos insaturados que forman parte de los ácidos húmicos además de corroborar que, en los lodos de coagulación se encuentran principalmente éstos compuestos como se reporta en estudios anteriores (Monje, 2004).

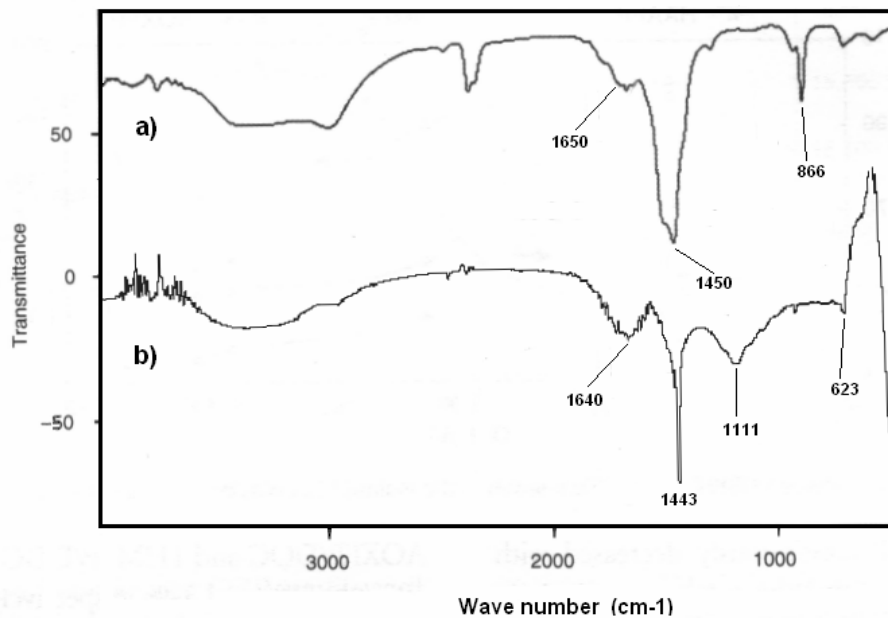


Figura 12. Espectro IR de los ácidos húmicos: (a) estándar de ácidos húmicos (Ying-Shin Ma, 2004), (b) lodos de coagulación.



Cabe mencionar que estas sustancias no son tóxicas y que pueden ser utilizadas como abono natural en parques o jardines aunque se debe de realizar un análisis de metales pesados para percatarse de que no se encuentren éstos en concentraciones dañinas al ambiente y/o a la salud.

3.4 Ozonación del lixiviado pretratado.

La ozonación del lixiviado pretratado se realizó con el fin de oxidar la materia orgánica recalcitrante a compuestos más simples que puedan ser tratados posteriormente por medio de procesos biológicos y con ello contribuir al mejoramiento del proceso de tratamiento de este tipo de efluentes.

3.4.1 Degradación de la materia orgánica en el reactor de ozonación.

El avance de reacción de la oxidación de la materia orgánica presente en el lixiviado con ozono se evaluó por medio de la espectrofotometría de UV - VIS, ya que el perfil de los espectros nos indica la degradación de MOR durante el proceso de ozonación

La degradación de la MOR presente en el lixiviado pretratado por medio de la ozonación se puede observar claramente en los espectros de absorción en la región UV, donde se pueden distinguir dos máximos de absorbancia característicos, el primero a 210 nm y el segundo a 265 nm (Figura 13). En los espectros a diferentes tiempos de ozonación de las muestras se observa la degradación de parte de la materia orgánica más reactiva con ozono que probablemente son ácidos fúlvicos y fracciones ligeras de ácidos húmicos (R. Gracia, *et al*, 1995) la cual tiene absorbancia a 265 nm. Como resultado de la reacción con ozono el perfil de espectros varía de manera representativa: después de 10 minutos de ozonación, la absorbancia a 265 nm disminuye en casi un 50%, pero a 210 nm no varía significativamente.

Esto indica que el ozono destruye la parte más reactiva de la materia orgánica durante los primeros 10 min., y otra parte de la materia orgánica (probablemente ácidos orgánicos y compuestos aromáticos) reacciona con ozono en forma más lenta, ya que casi no varía su composición (15%) durante 60 minutos de ozonación.

Con el fin de evaluar la influencia del pH en la degradación de la materia orgánica recalcitrante, se modificaron las condiciones de pH inicial del lixiviado pretratado (8.5) desde 3.0 hasta 12.0, recordando que a valores de pH ácidos se favorece la reacción molecular del ozono y a pH alcalino se favorece la reacción por la vía de los radicales libres (OH⁻).

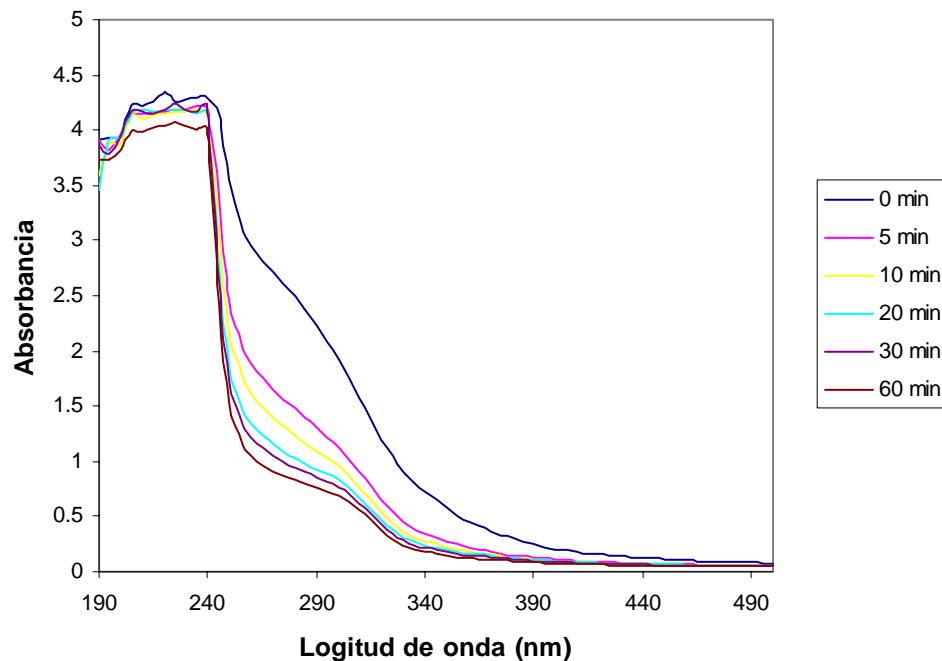


Figura 13. Variación de los espectros UV-VIS del lixiviado en función del tiempo de ozonación bajo pH de 8.5

3.4.2 Efecto del pH en la degradación de la materia orgánica.

El pH tiene una clara influencia sobre la degradación de la materia orgánica recalcitrante en el reactor de ozonación, por ejemplo a pH de 3.0 solo se alcanza a observar una disminución en la absorbancia a 265 nm del 30% sobre la parte mas reactiva de la MOR, en un tiempo de 5 minutos para después permanecer casi constante, además de que no se presentan cambios significativos en la región de los 210 nm como puede observarse en la figura 14.

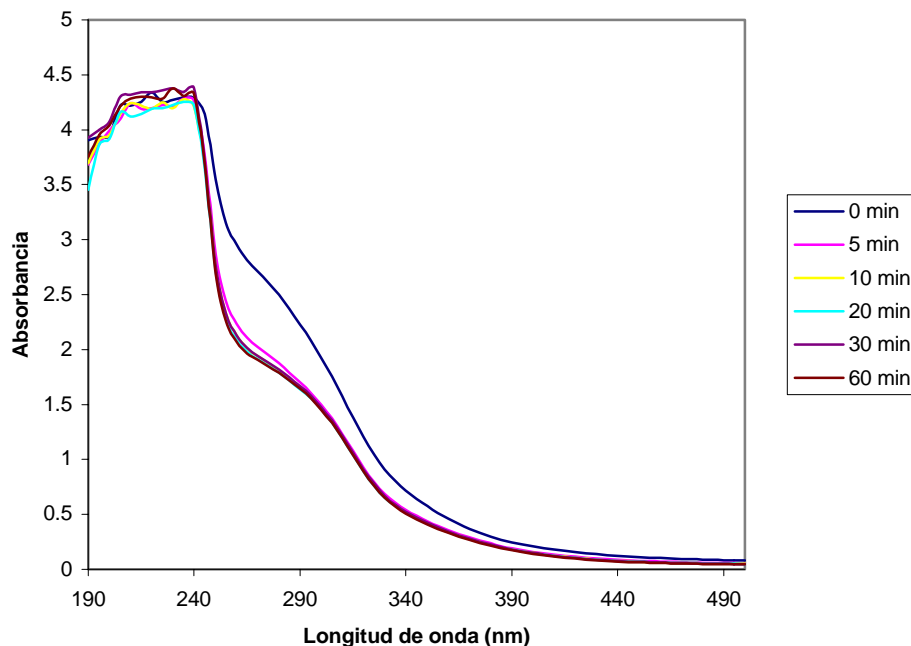


Figura 14. Variación de los espectros UV-VIS del lixiviado en función del tiempo de ozonación bajo pH de 3.0

En el caso de la ozonación a pH de 6.5, se logra una disminución en la absorbancia a los 265 nm del 41% durante los primeros 5 minutos y después solo se alcanza un incremento en la disminución a la misma longitud de onda de tan solo el 1% durante el tiempo restante hasta los 60 minutos de reacción como se muestra en la figura 15.

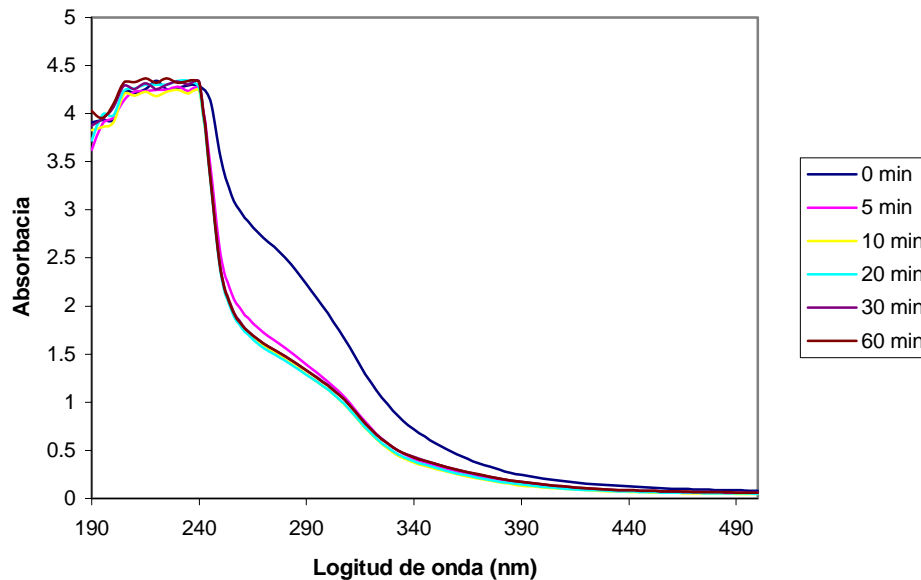


Figura 15. Variación de los espectros UV-VIS del lixiviado en función del tiempo de ozonación bajo pH de 6.5

En la figura 16 se muestra la ozonación del lixiviado a pH alcalino de 12.0, donde se observa una marcada diferencia con respecto a la degradación de la materia orgánica recalcitrante favorecida por la reacción indirecta del ozono de tipo radical que es menos selectiva y más rápida que la del ozono molecular. Así, se tiene una disminución de la absorbancia a 265 nm durante los primeros 5 minutos de ozonación de aproximadamente un 66% y después de 60 minutos la disminución de la absorbancia a la misma longitud de onda se incrementa hasta en un 25%.

Vale la pena destacar que a pH alcalino también se observa una disminución de la región de 210 nm, la cual presenta su máxima disminución de absorbancia a los 30 minutos (aproximadamente del 33%), aunque después se incrementa hasta los 60 minutos debido a la formación de subproductos que presentan absorción en esa longitud de onda.

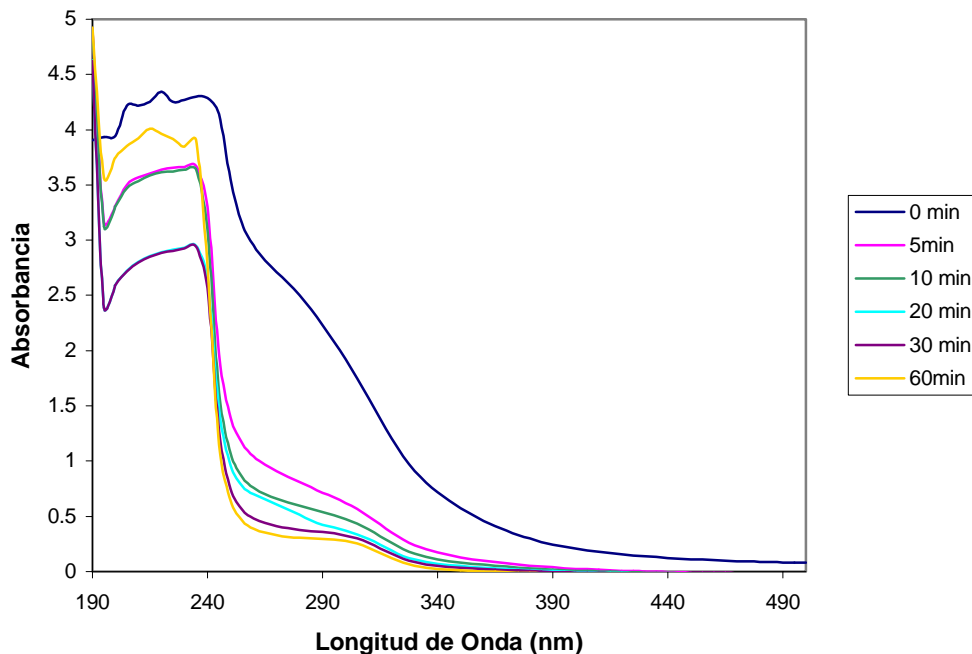


Figura 16. Variación de los espectros UV-VIS del lixiviado en función del tiempo de ozonación bajo pH de 12.0

En los experimentos de ozonación realizados a diferentes valores de pH se observa una mayor degradación de la materia orgánica (referida a la disminución de la absorbancia a 265 y 210 nm) a pH básico como se muestra en la figura 17, esto se debe al que bajo este pH la reacción indirecta de los radicales libres OH (que se producen por la descomposición del ozono en medio alcalino) tiene una mayor influencia en la ozonación que la reacción directa del ozono molecular con la MOR. Sin embargo cabe señalar que se necesita profundizar este estudio con respecto al consumo de reactivos y deducir cual es la ruta mas factible para la ozonación del lixiviado, si aumentar el pH del lixiviado pretratado de 8.5 a 12 con un consumo adicional de NaOH o incrementar la concentración y/o el tiempo de reacción con ozono al pH original del lixiviado pretratado (8.5) para lograr el mismo porcentaje de degradación.

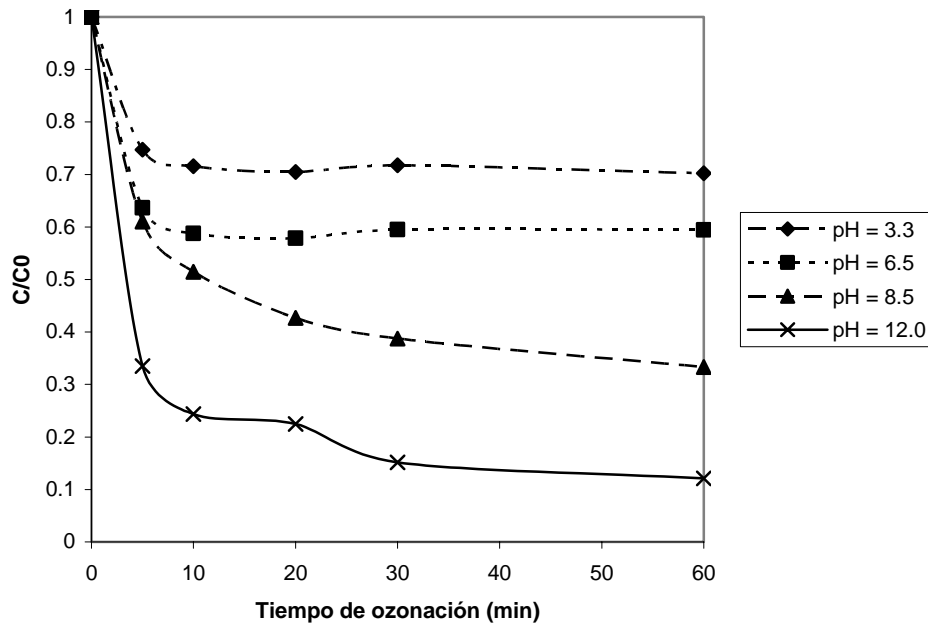


Figura 17. Dinámica de degradación de la MOR con respecto a la absorbancia a 265 nm bajo diferentes pH's.

En la figura 18 se proporciona un claro resumen del efecto que tiene el pH en la degradación de la materia orgánica, donde se puede observar que la disminución de la absorbancia a 265 nm presenta un aumento de hasta 3 veces su valor desde pH ácido cuando la reacción se lleva a cabo a pH de 12, por lo que se concluye que el pH afecta de manera muy significativa la degradación de la MOR con ozono, sin embargo como ya se mencionó con anterioridad es necesario profundizar el estudio en función del costo de reactivos que se requieren para modificar el pH inicial del lixiviado pretratado.

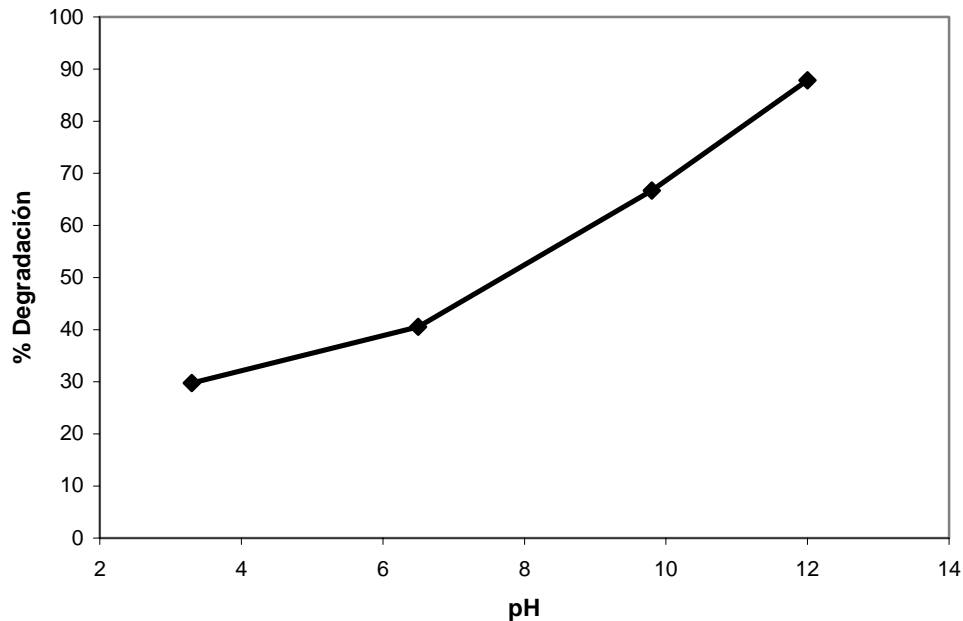


Figura 18. Efecto del pH en la degradación de la MOR con ozono.

3.4.3 Eliminación de color.

A pesar de que el pretratamiento por coagulación presenta excelentes resultados en cuanto a la decoloración del lixiviado crudo, se tiene todavía una coloración residual en el lixiviado pretratado. Esta coloración se le atribuye principalmente a los ácidos fúlvicos según Stevenson (1982) y su estructura esta compuesta de poliaromáticos y compuestos insaturados (Figura 2). Los ácidos fúlvicos se degradan rápidamente por la acción del ozono (M. C. Gérard, *et al*, 2003), modificando con ello sus propiedades para absorber la luz ultravioleta y visible. Debido a ello durante los primeros 5 minutos de ozonación se observa una remoción del 100% de la coloración residual del lixiviado, esto se puede observar claramente en la figura 19. Así mismo en la figura 20 se muestra la variación de la absorbancia de la muestra después de 5 minutos de ozonación.

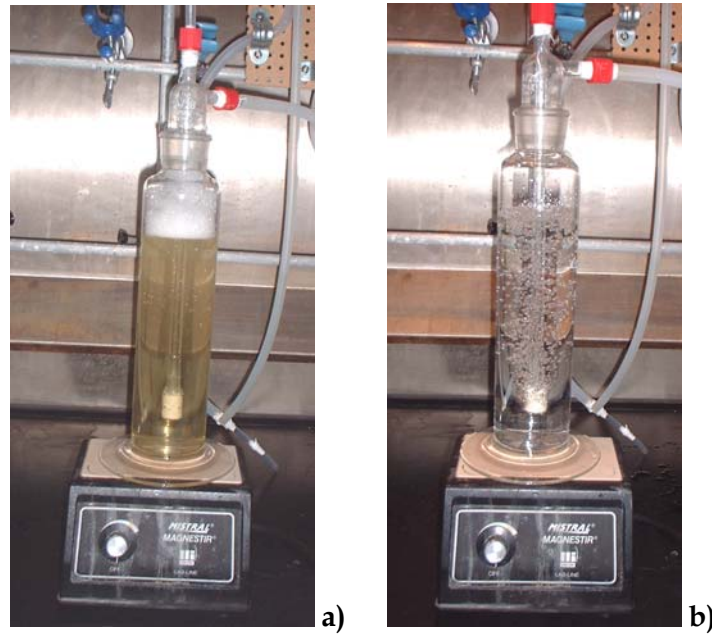


Figura 19. Decoloración del lixiviado pretratado durante la ozonación: lixiviado pretratado (a), después de 5 min. de ozonación (b).

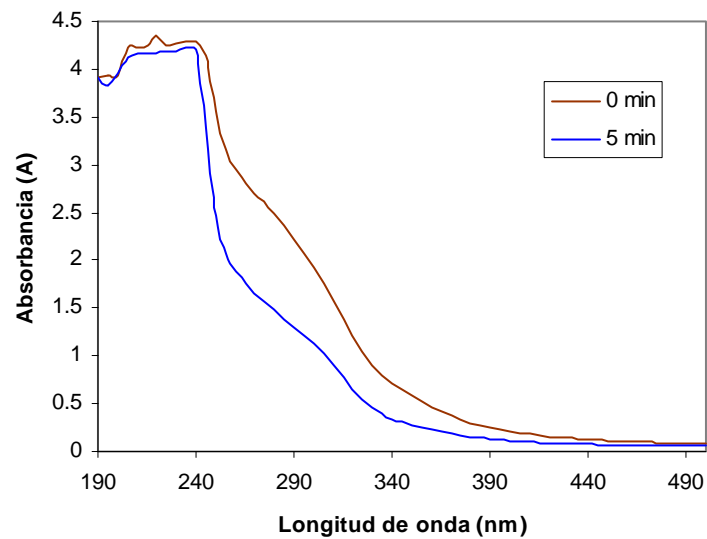


Figura 20. Variación de la absorbancia UV-VIS del lixiviado pretratado durante los primeros 5 minutos de ozonación bajo pH de 8.5



Como se muestra en la figura 20, la mayor disminución en la absorbancia de la MOR se presenta a 265 nm (cerca del 60%) donde probablemente tienen absorbancia las sustancias húmicas remanentes en el lixiviado pretratado (A. Kerc, *et al*, 2003), las cuales contienen grupos cromóforos y dado que presentan una degradación importante después de 5 minutos de ozonación, es debido a ello que ya no se observa coloración residual en el lixiviado después de la ozonación.

3.5 Caracterización del lixiviado pretratado y de los productos de ozonación.

La caracterización de los principales grupos de compuestos que están presentes en el lixiviado antes y después de la oxidación con ozono es de gran importancia para los fines del presente estudio dado que es necesario saber que compuestos iniciales se están degradando con ozono y cuales son los principales productos de esa reacción, los cuales no deben ser mas tóxicos que los compuestos iniciales, además de corroborar que esos productos sean compuestos con estructuras químicas mas sencillas y de carácter biodegradable.

Así mismo, con la caracterización de las fracciones de compuestos en el lixiviado se asentarán las bases para la realización del estudio cinético de la ozonación del lixiviado pretratado.

3.5.1 Cuantificación de metales pesados por absorción atómica.

El análisis de metales pesados por medio de la espectroscopia de absorción atómica del lixiviado pretratado se realizo con el fin de saber si el pretratamiento por coagulación tiene algún efecto de remoción de los metales pesados que originalmente se encontraron en el lixiviado crudo.

Dentro del rango de las concentraciones a las cuales se llevó a cabo el análisis (desde 1.5 ppm hasta 0.1 ppm), no se detectó ninguno de los metales reportados en la tabla 9, lo que significa que el pretratamiento por coagulación resultó ser muy eficiente con respecto a la remoción de metales pesados en el lixiviado crudo y se deduce indirectamente que los metales removidos se encuentran solo en los lodos de coagulación.

3.5.2 Identificación de compuestos en muestras acuosas por HPLC.

En los análisis de HPLC se identificaron dos compuestos ácidos que presentaron absorbancia a 210 nm: ácido oxálico y ácido malónico, estos compuestos se identificaron por su tiempo de retención y ambos se encuentran en la mezcla inicial de lixiviado pretratado a las concentraciones de 214 mg/L y 19 mg/L respectivamente como se muestra en la figura 21.

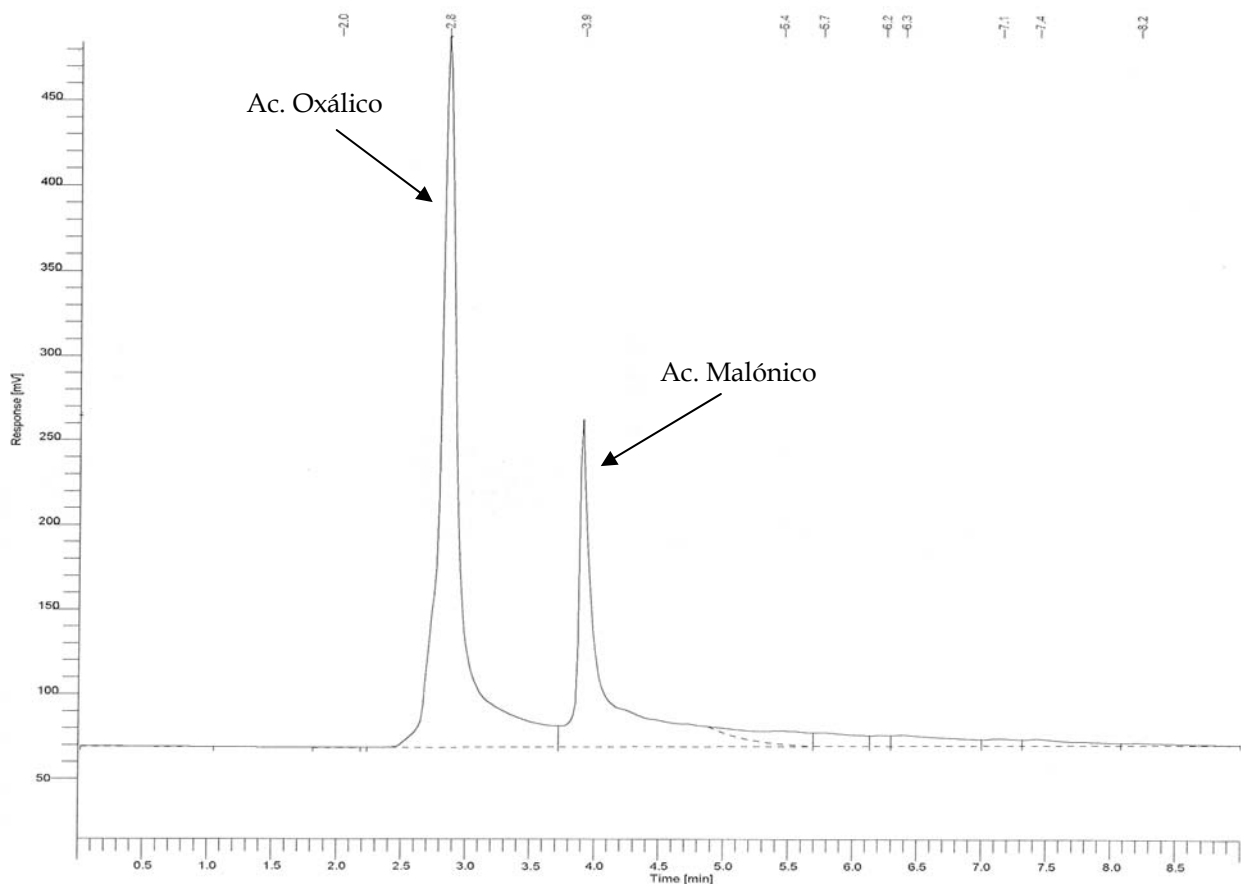
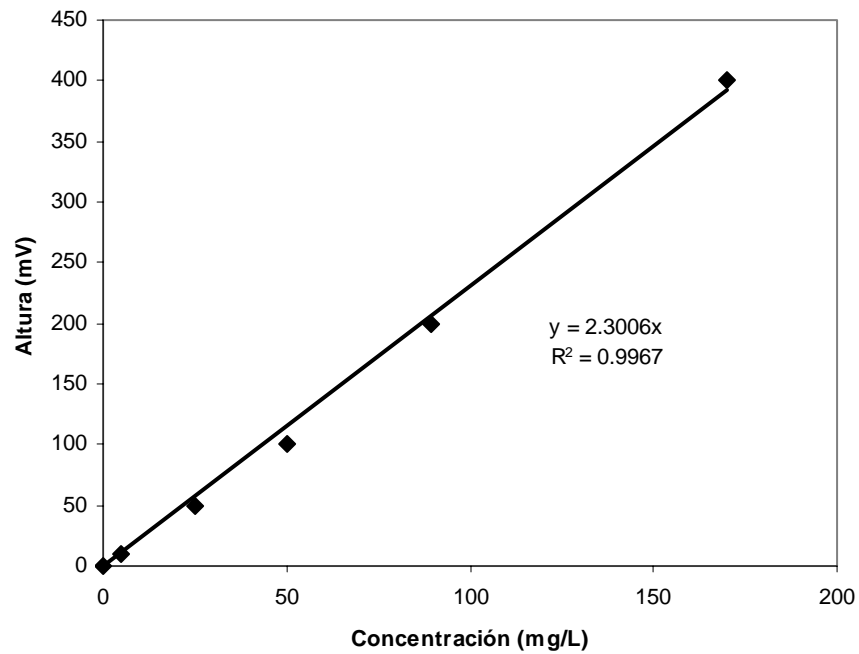
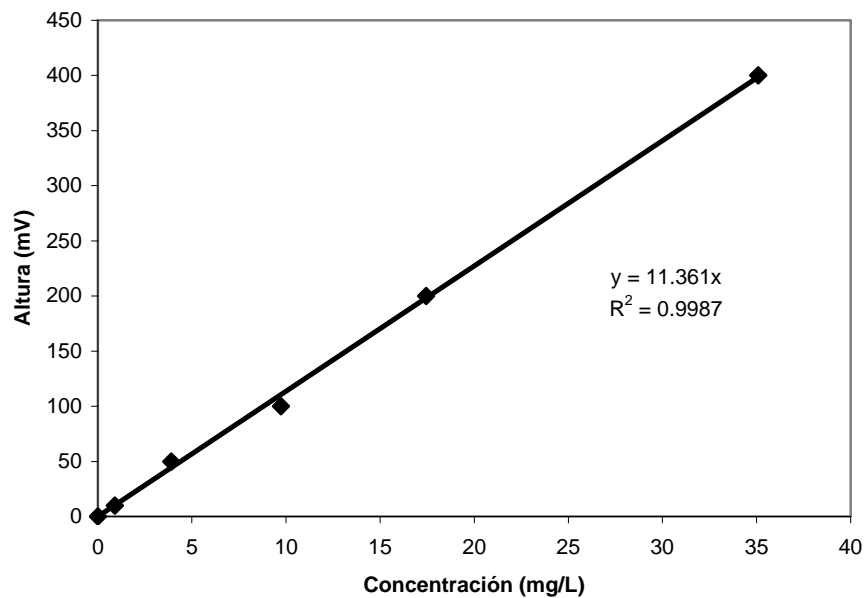


Figura 21. Cromatograma de HPLC para la muestra inicial del lixiviado pretratado.

Cabe mencionar que para calcular las concentraciones de los ácidos (iniciales y durante la ozonación del lixiviado) se realizaron curvas de calibración para cada compuesto, dichas curvas se muestran a continuación en las figuras 22 (a) y 22 (b).



(a)



(b)

Figura 22. Curvas de calibración para el ácido oxálico (a) y el ácido malónico (b).

Durante la ozonación del lixiviado pretratado se observa un aumento de concentración de ácido oxálico en un 195% (Figura 23) este fenómeno se presenta probablemente por que la degradación de los ácidos fúlvicos da como producto principal al ácido oxálico. Este resultado concuerda con estudios de oxidación (con CuO) de estos compuestos donde encontraron entre los principales productos al ácido oxálico (T. Lehtonen, *et al*, 2004). En cambio, la concentración del ácido malónico disminuye un 59% ya que este compuesto presenta una constante de degradación con ozono relativamente baja de acuerdo con lo expuesto por Razumovski (1984).

Se puede decir que la concentración de estos ácidos es relativamente alta (sobre todo del ácido oxálico), sin embargo dichos compuestos no son tóxicos y son biodegradables por lo que se puede deducir que seguido de la oxidación con ozono se puede realizar una degradación biológica para lograr una mayor degradación de estos ácidos.

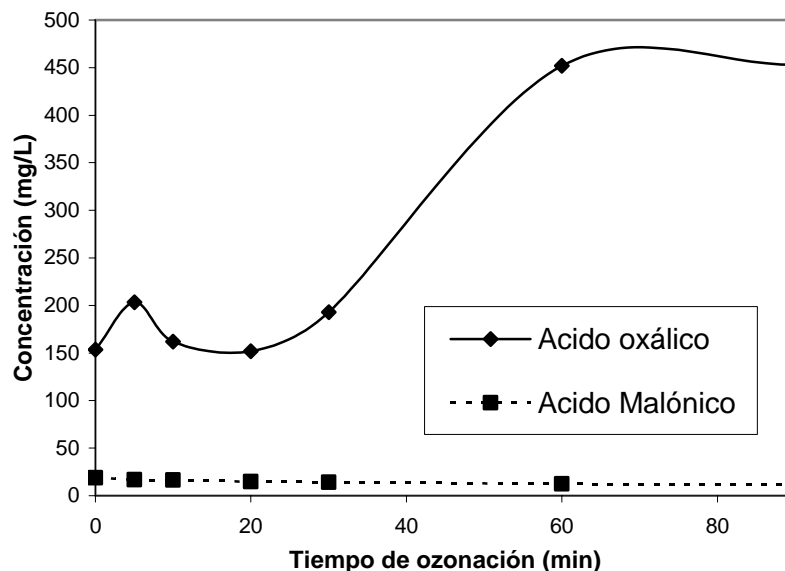


Figura 23. Variación de la concentración de ácido oxálico y malónico durante la ozonación bajo pH de 8.5

3.5.3 Evaluación de los extractos del lixiviado por espectrometría UV-VIS.

Previo al análisis de los extractos de benceno, cloroformo-metanol y hexano de las muestras ozonadas en cromatografía de gases acoplada a detector de flama y de masas se realizó un análisis de espectrofotometría UV-VIS para corroborar que los extractos discreparan entre sí y saber si en realidad se encontraban diferentes compuestos en cada una de las tres fracciones.

En la primera fracción de benceno que se muestra en la figura 24 se puede observar un incremento de absorbancia durante los primeros 20 minutos de ozonación a la longitud de onda de 255 nm lo que indica un probable aumento de concentración de compuestos aromáticos en ese tiempo, después hasta los 30 minutos de ozonación se aprecia una disminución en la absorbancia de éstos compuestos de aproximadamente del 41% y durante el resto de la reacción esta concentración permanece prácticamente constante.

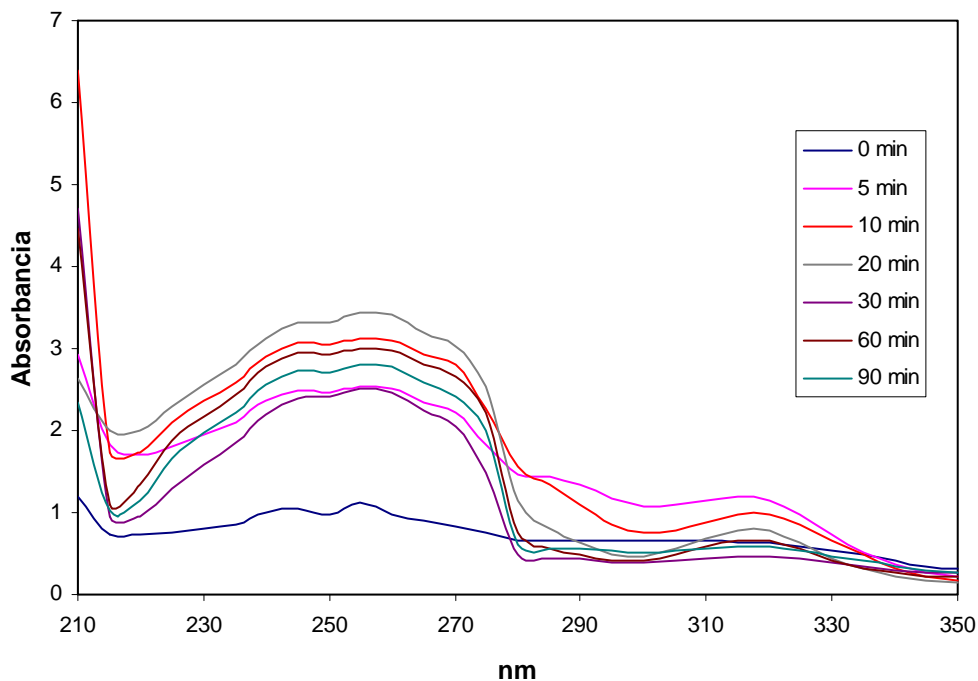


Figura 24. Variación de espectros de los extractos de benceno durante la ozonación.

Como se muestra en la figura 25 los espectros de la fracción polar de cloroformo-metanol tienen un perfil muy distinto a los espectros anteriores de la fracción aromática, además en la región 210 nm se presenta una disminución del 90% de la absorbancia desde la muestra inicial hasta los 30 minutos de ozonación.

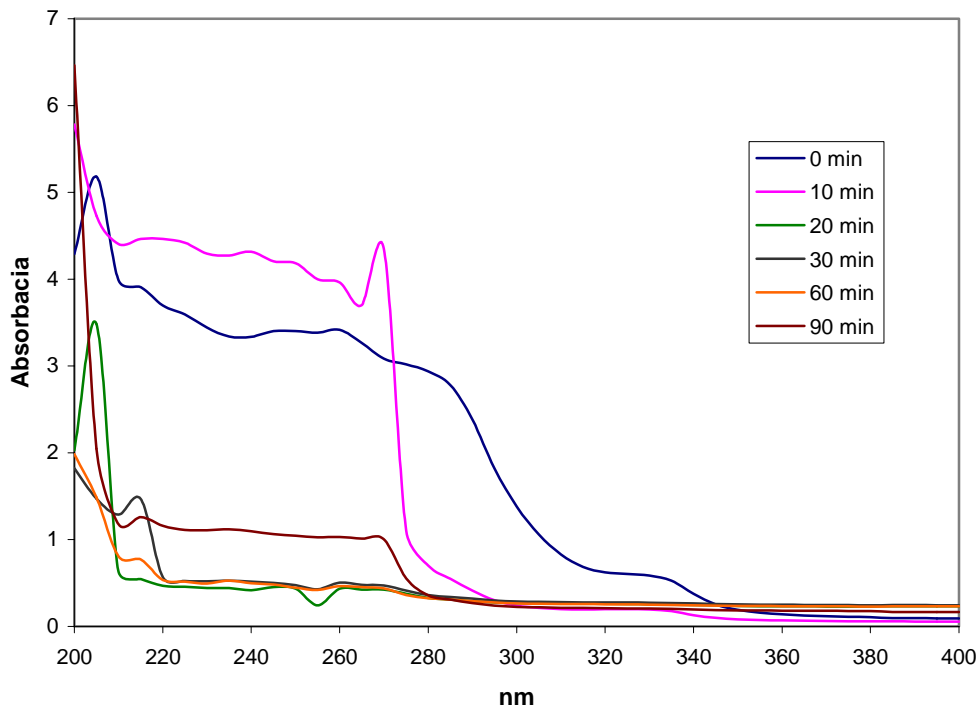


Figura 25. Variación de espectros de los extractos de cloroformo-metanol durante la ozonación.

Finalmente en la fracción de compuestos alifáticos extraídos con hexano (Figura 26) se aprecia un perfil de absorbancia casi constante (a 275 nm), lo cual se explica por la naturaleza química de los compuestos saturados ya que presentan constantes de reacción con ozono muy bajas con respecto a otros compuestos. Es bien conocido que los compuestos alifáticos saturados no presentan absorbancia en la región UV-VIS del espectro electromagnético, sin embargo como se muestra en la figura 41 (anexo 1), la mezcla de compuestos alifáticos lineales y cíclicos si presentan cierta absorbancia.

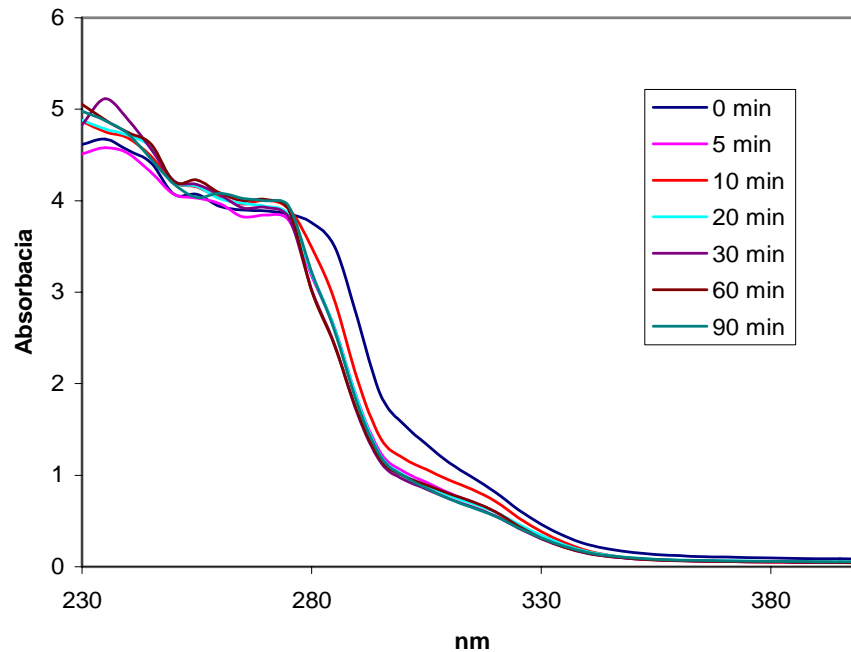


Figura 26. Variación de espectros de los extractos de hexano durante la ozonación.

En la figura 27 se presenta la dinámica de los extractos de cada fracción y en ésta se ve la forma en la que el ozono actúa sobre cada una de ellas, donde se destaca que la fracción polar presenta una alta reactividad con ozono y se degrada casi en su totalidad a los 30 minutos de reacción. La fracción aromática presenta un incremento inicial en los primeros 20 minutos de reacción por la formación de subproductos y después su degradación con ozono es mucho más lenta. Por último la fracción alifática prácticamente no presenta cambio alguno debido a la baja reactividad con ozono.

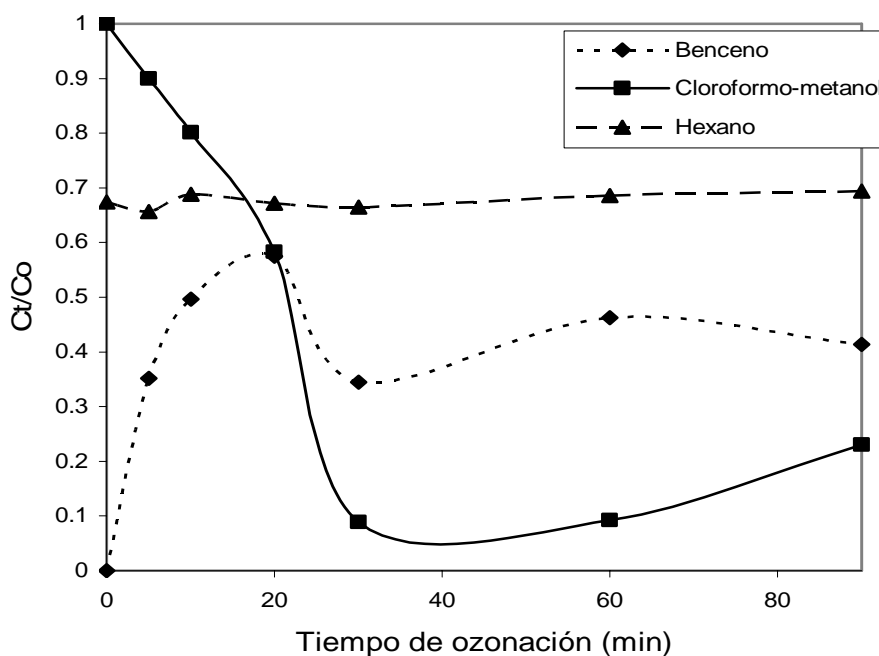


Figura 27. Dinámica de la degradación de los compuestos orgánicos extraídos con benceno, mezcla cloroformo-metanol y hexano.

Es preciso mencionar que las dinámicas de degradación por fracciones del lixiviado se obtuvieron con respecto a la variación del máximo de absorbancia de cada una de las tres fracciones.

3.5.4 Obtención de perfiles de concentración de MOR por fracción en la ozonación por medio del análisis GC/FID.

En los resultados del análisis GC/FID para cada fracción se observan claramente los principales picos de los compuestos extraídos por estructura química, los cuales servirán para elaborar un perfil de distribución de cada fracción.

Dentro de los extractos de benceno (Figura 28) se identificaron cuatro picos principales (con los que se realizará el perfil de distribución de ésta fracción) que aparecen en todas las muestras analizadas. Cabe mencionar que los tiempos de retención de estos picos se expondrán mas adelante (Tabla 12).

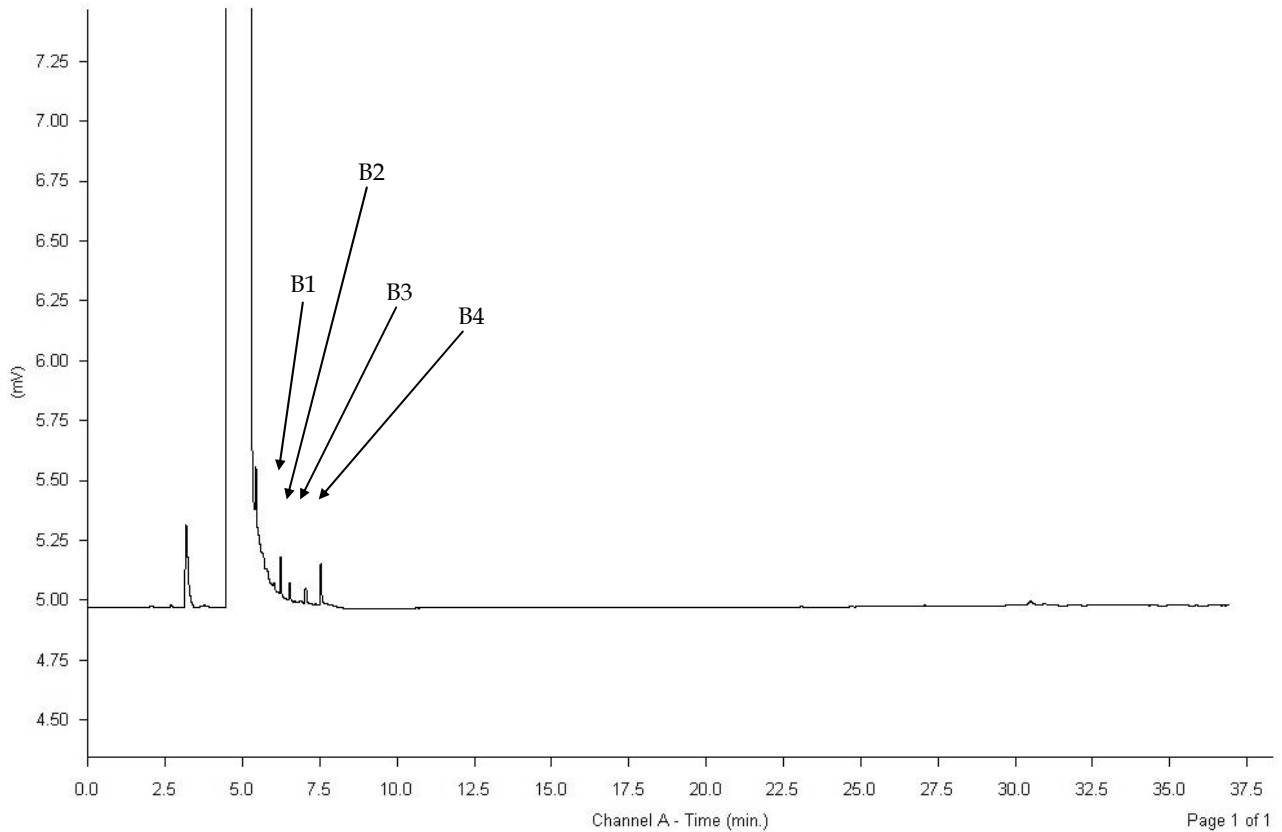


Figura 28. Cromatograma inicial del extracto con benceno.

En la figura 29 se puede destacar que se visualizan algunos picos principales en la muestra inicial, sin embargo en los cromatogramas correspondientes a las demás muestras a diferentes tiempos de ozonación de los extractos de cloroformo-metanol solo se observa la presencia de un solo pico aproximadamente a los 35 minutos de tiempo de retención, razón por la cual se realizó el seguimiento solo de éste ultimo pico para elaborar el perfil de distribución en esta fracción ya que es el único que aparece en todos los cromatogramas de ésta fracción.

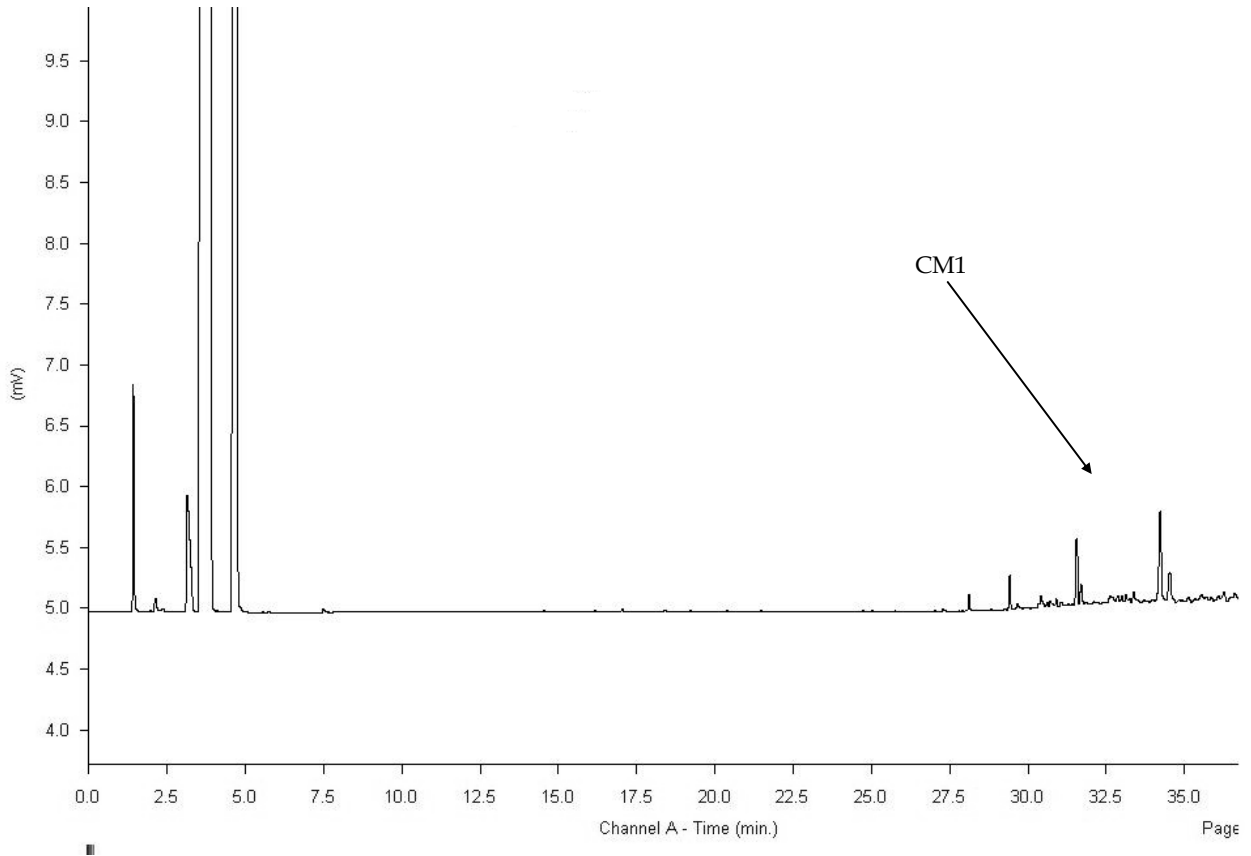


Figura 29. Cromatograma inicial del extracto con cloroformo metanol.

En el caso de la fracción de hexano (Figura 30) se distinguen una mayor cantidad de compuestos, aunque dentro del límite mínimo de detección del equipo (del orden de $\mu\text{g/L}$), solo se puede realizar el seguimiento a los cuatro picos principales de estos extractos.

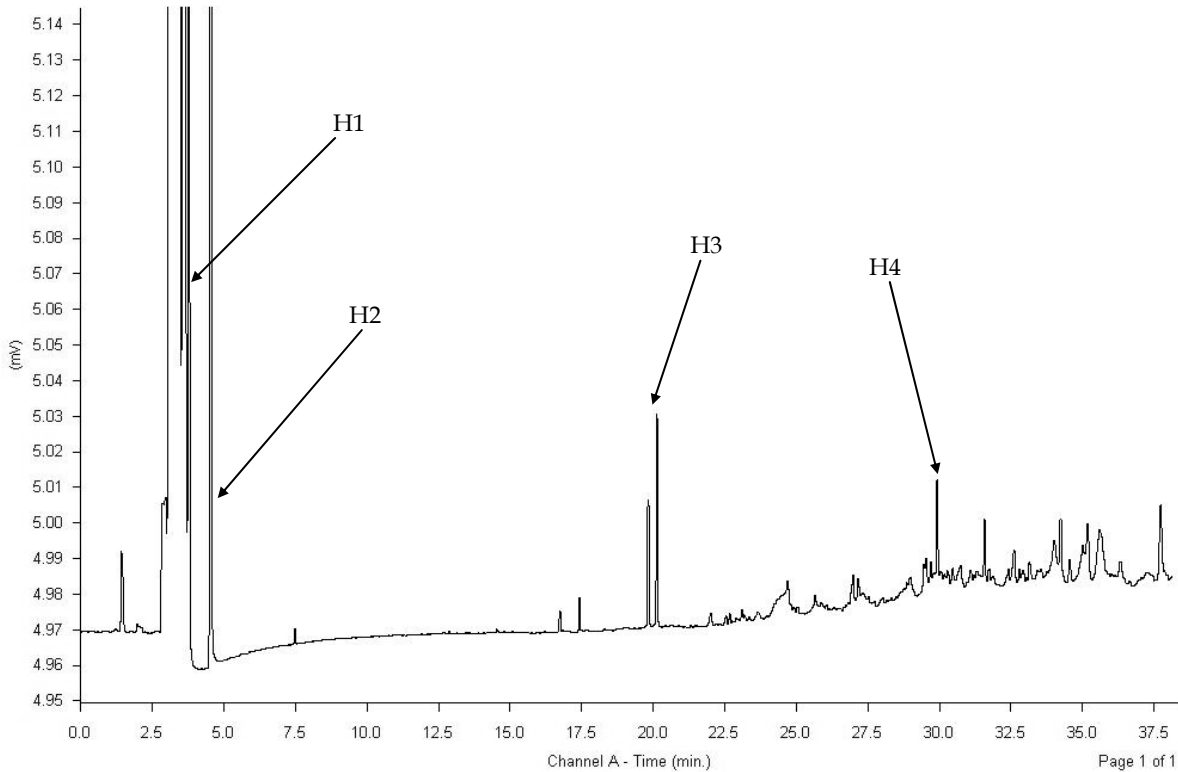


Figura 30. Cromatograma inicial del extracto con hexano.

El perfil de distribución de cada uno de los extractos se obtiene sumando las áreas de cada uno de los picos principales para cada muestra y después se grafican con respecto al área máxima del cromatograma, es decir el área del solvente, de esta manera se obtiene una variación semicuantitativa de cada uno de los extractos a los diferentes tiempos de reacción con ozono.



Tabla 12. Tiempos de retención de los principales picos en cada fracción.

Fracción	Picos principales	Tiempo de retención (min)
Benceno	B1	6.22
	B2	6.52
	B3	7.03
	B4	7.52
Cloroformo-metanol	CM1	35.27
Hexano	H1	3.63
	H2	4.39
	H3	20.09
	H4	29.87

La mayor degradación de los compuestos aromáticos extraídos con benceno (Figura 31) se lleva a cabo durante los primeros 5 minutos de ozonación, esto se debe a que la concentración de éstos compuestos es muy pequeña en comparación con la concentración inicial de ozono que se encuentra en el reactor, por lo que se degradan rápidamente a pesar de que su constante de reacción con ozono no es muy alta; después de este tiempo, la concentración de compuestos aromáticos no varía de manera significativa durante el resto de la reacción.

En la fracción de cloroformo-metanol (Figura 32) inicialmente casi no se encuentran compuestos polares como ácidos orgánicos (Harmsen, 1983) pero se tiene una formación importante de subproductos durante los primeros 5 minutos debido a la degradación las sustancias húmicas remanentes con ozono, después hasta los 30 minutos de reacción se llega a la degradación total de estos subproductos polares en la fracción de cloroformo-metanol.

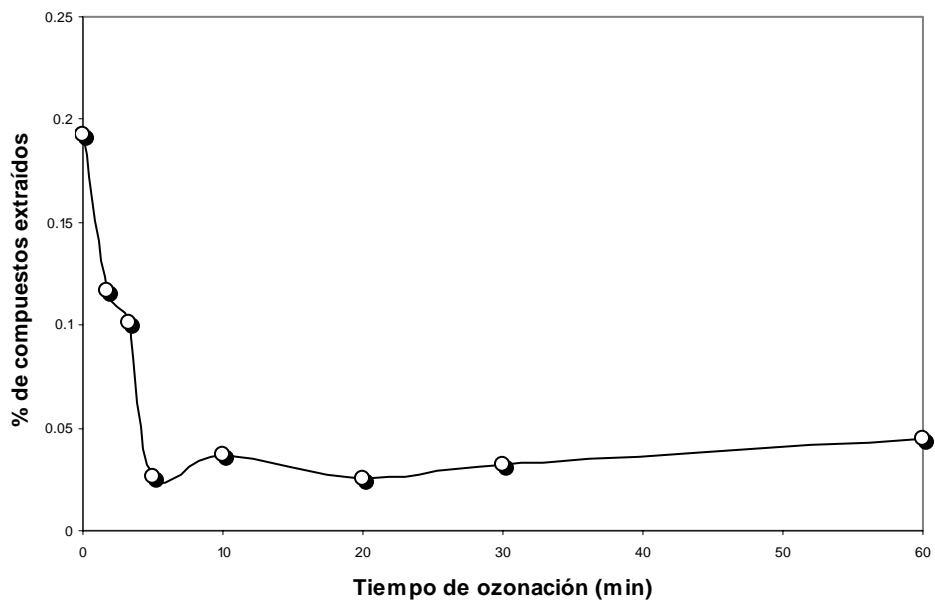


Figura 31. Perfil de la concentración de MOR en la fracción aromática durante de ozonación.

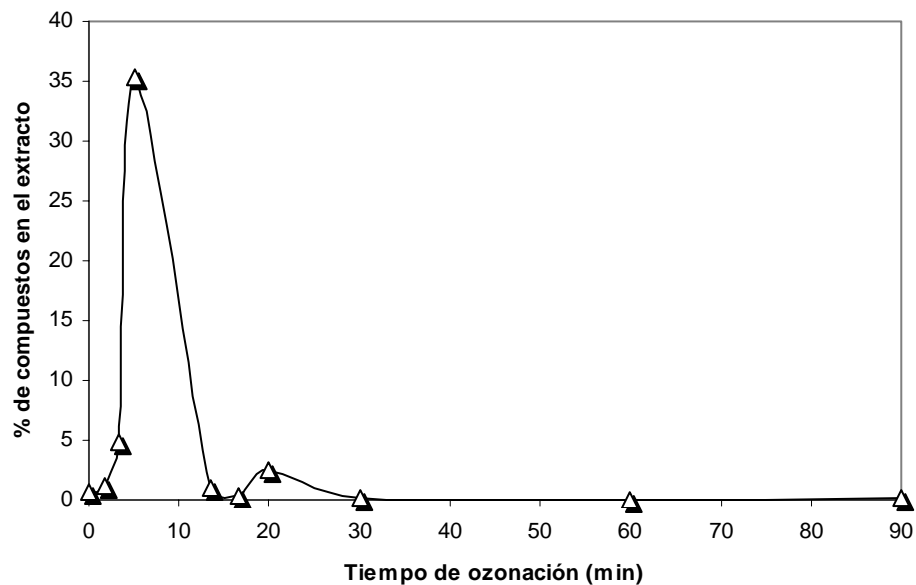


Figura 32. Perfil de la concentración de MOR en la fracción polar durante de ozonación.

La última fracción de compuestos saturados extraídos con hexano posee un comportamiento más peculiar que las otras dos fracciones (Figura 33), ya que en la muestra inicial no se tiene una concentración importante de estos compuestos, pero entre los 20 y 30 minutos de ozonación la concentración presenta un crecimiento bastante rápido que alcanza su máximo a los 30 minutos.

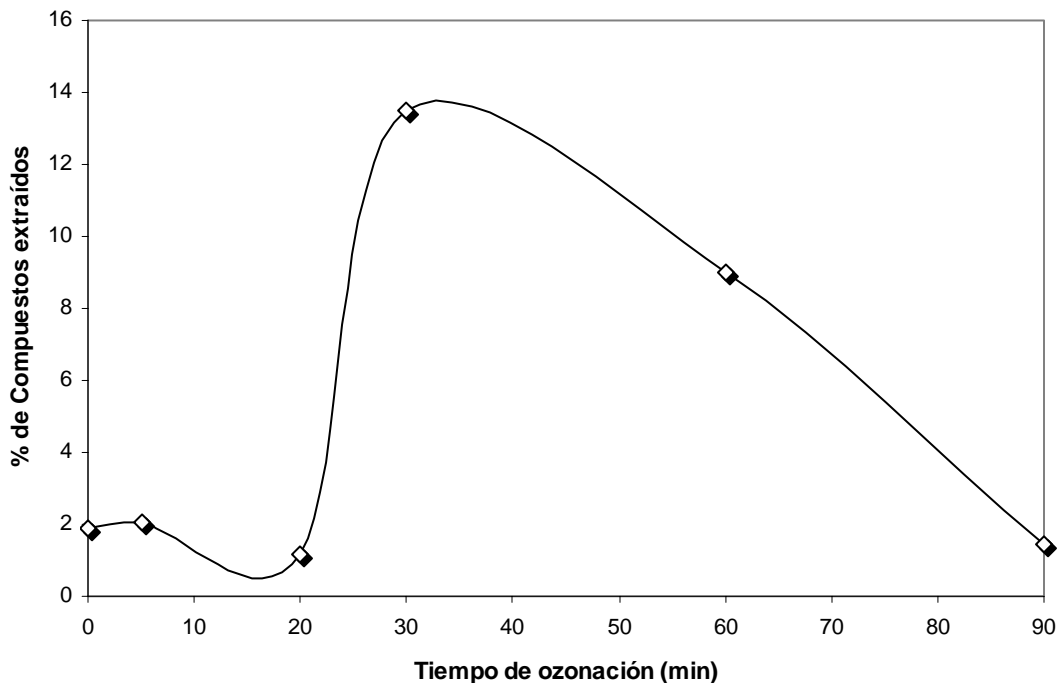


Figura 33. Perfil de la concentración de MOR en la fracción alifática durante de ozonación.

Esto implica que la formación de algunos compuestos alifáticos a partir de los compuestos iniciales del lixiviado se lleva a cabo en un tiempo mayor y dado que la constante de reacción con ozono de este tipo de compuestos no es muy alta, no se llega hasta la eliminación total de ellos.



Haciendo una recopilación de la información principal en el presente apartado, se puede decir que los compuestos aromáticos (que son los de mayor importancia dada la toxicidad que tienen) se encuentran en la menor proporción en el lixiviado pretratado y son degradados fácilmente por la acción del ozono. Los compuestos polares presentan una importante formación, pero también se degradan por medio de la ozonación y finalmente los subproductos alifáticos no se llegan a degradar en su totalidad pero no son tóxicos y son más biodegradables que las estructuras iniciales de las sustancias húmicas.

3.5.5 Identificación de compuestos por medio de GC/MS.

Los extractos de la muestra inicial (lixiviado pretratado) y la muestra final de la ozonación (60 min) que fueron evaluados por medio de GC/FID se sometieron a un análisis cualitativo por medio de la cromatografía de gases acoplada a detector de masas, las condiciones del análisis y la programación de temperatura del horno se describieron con anterioridad en el capítulo dos. Los resultados de este análisis para cada fracción se muestran en las tablas 13, 14 y 15.

Tabla 13. Identificación de los picos principales en la fracción aromática.

Tiempo de retención (min)	Identificación (después de la coagulación)	Identificación (después de la ozonación)
3.27	6-metilpireno	
7.21	metilciclohexano	metilciclohexano
7.62	norborano	
8.85	tolueno	

La identificación de los compuestos principales en la fracción aromática nos arroja resultados muy interesantes como podemos observar en la tabla 13 donde aparecen dos compuestos altamente tóxicos y que, generalmente, no se encuentran en aguas residuales domésticas como lo son los derivados del pireno y borano (CERCLA), cabe mencionar que investigaciones anteriores han encontrado compuestos como el furano en aguas naturales que contienen sustancias húmicas (R. Gracia, *et al*, 1995).



Después de la reacción con ozono los compuestos aromáticos se degradan quedando solo el metilciclohexano que no tiene naturaleza aromática y su constante de reacción con ozono es baja.

A pesar de que la fracción de cloroformo-metanol (Tabla 14) presenta la mayor cantidad de materia orgánica extraída (mayor área relativa en los cromatogramas de GC/FID), la identificación no es particularmente sencilla debido a que es en ésta fracción es donde además de extraer compuestos polares, probablemente se extraen también algunas fracciones de las sustancias húmicas remanentes, lo cual hace que no se logren identificar mas compuestos en los extractos.

Tabla 14. Identificación de los picos principales en la fracción polar.

Tiempo de retención (min)	Identificación (después de la coagulación)	Identificación (después de la ozonación)
2.57	ácido hidroxipropiónico	
35.8	di-p-oxirano	di-p-oxirano
39.78	difeniloxirano	

La constante de reacción del ozono con este tipo de compuestos epóxidos (Tabla 14) no se ha explorado del todo, solo en el caso del ácido hidroxipropiónico donde se sabe que la constante de reacción no es muy rápida, aunque en este caso particular se degrada por la acción del ozono. Por otro lado el difeniloxirano que es un compuesto de naturaleza tóxica (physchem.uk) también se degrada por la acción del ozono, quedando solo en la muestra final el compuesto di-p-oxirano.



Tabla 15. Identificación de los picos principales en la fracción alifática.

Tiempo de retención (min)	Identificación (después de la coagulación)	Identificación (después de la ozonación)
2.43	2,2-dimetilbutano	2,2-dimetilbutano
2.54	2-metilpentano	2-metilpentano
2.68		metilciclopentano
2.85		ciclohexano
4.77	<i>cloroformo</i>	<i>cloroformo</i>
24.21		C ₂₆
27.01		C ₂₇

Para la fracción alifática (Tabla 15) los resultados de la identificación muestran que en un principio no se tiene una gran cantidad de este tipo de compuestos, sin embargo al transcurrir la reacción con ozono es probable que las estructuras de los ácidos fúlvicos se degraden para formar algunos de los compuestos identificados como los compuestos cíclicos y las largas cadenas hidrocarbonadas. Este resultado concuerda con lo expuesto por T. Lethonen (2004) ya que en su estudio de la degradación de ácidos fúlvicos por oxidación con CuO obtiene algunos productos de reacción como los que se encontraron en este trabajo para la fracción alifática.

Por último, es necesario aclarar que la aparición de cloroformo en ésta fracción se debe a la presencia de trazas remanentes de éste solvente después de la extracción anterior con cloroformo-metanol.



3.6 Estudio cinético de la ozonación del lixiviado pretratado.

En estudios previos de oxidación de sustancias húmicas en lixiviados estabilizados por ozonación solo se reportan cálculos de constantes de velocidad de degradación con base al seguimiento de parámetros globales como COT, DQO y color entre las más importantes.

Aquí es donde radica el aporte principal del presente estudio ya que se pretende indagar un poco más en cuanto a este aspecto y así, aparte de calcular la constante de degradación de las sustancias húmicas remanentes por disminución de absorbancia en UV-VIS, también se calcularon las constantes de velocidad de degradación “globales” u “observadas” de cada fracción del lixiviado para con ello saber un poco más acerca de lo que está pasando dentro del reactor de ozonación.

Como antecedentes de cálculo de constantes de velocidad de degradación de sustancias húmicas se tiene lo realizado por A. Kerc (2003), donde obtuvo dos constantes de velocidad de degradación de las SH: la primera referida a la disminución de absorbancia en UV en la región comprendida entre 254-280 nm y la segunda la relacionó con la disminución de color.

El modelo que aplicó lo basó en el hecho de que la degradación de las SH con ozono se puede expresar como un modelo de pseudo primer orden cinético con respecto a la concentración del COT como se muestra:

$$-\frac{d[SH]}{dt} = k_1[SH]$$

Donde el término de SH entre corchetes se relaciona a la concentración de las sustancias húmicas referidas al COT.



En otro trabajo (Monje, 2004) también calculó dos constantes de velocidad de degradación referidas al color y al la DQO, respectivamente y utilizando el mismo modelo de pseudo primer orden cinético.

$$-\frac{d[DQO]}{dt} = k_1[DQO]$$

En este trabajo se realizó el cálculo de las constantes de velocidad de degradación de MOR de cada fracción usando los perfiles de concentración obtenidos por GC/FID. Con la ayuda de un modelo desarrollado por T. Pozniak (2004) que se utiliza para el cálculo de las constantes bimoleculares basándose en la medición de la variación de la concentración de ozono en fase gas (ozonograma).

Para este fin se agruparon los compuestos orgánicos del lixiviado en función de su estructura química y su reactividad con ozono en cuatro grupos principales:

5. Ácidos fúlvicos (AF) y fracciones ligeras de ácidos húmicos (FLAH).
6. Ácidos orgánicos simples (AS) y subproductos de ozonación de sustancias húmicas (SOSH)
7. Hidrocarburos aromáticos (HAr)
8. Hidrocarburos alifáticos (HA).

Cabe mencionar que los primeros dos grupos se encuentran en la fracción polar y los otros dos grupos en sus fracciones correspondientes.

La razón principal de utilizar este modelo matemático y no el modelo de pseudo primer orden radica en que, con el modelo propuesto se puede realizar una simulación de la degradación de los contaminantes en el lixiviado, además de que éste modelo ya ha demostrado buena correspondencia en la degradación de diferentes contaminantes agua (T. Poznyak, 2003; Vivero, 2004). A futuro se tiene la idea de realizar el control automático de ésta reacción con la ayuda de una herramienta matemática poderosa como las redes neuronales, basadas en este modelo.



Sin embargo, es necesario establecer los alcances de la aplicación de éste modelo en el presente trabajo ya que no podemos calcular constantes cinéticas para cada compuesto encontrado por fracción ya que se carece de herramientas cuantitativas para poder realizarlo. Así que en vez de ello, lo que se puede proponer es calcular solo las *constantes de velocidad de degradación "globales" u "observadas"*, las cuales son el resultado del efecto sumario de la variación e los perfiles de concentración de MOR en las fracciones obtenidos.

Antes de mostrar los resultados obtenidos en este trabajo, es necesario aclarar que el modelo matemático propuesto solo tiene buena correspondencia cuando se tiene la reacción molecular del ozono con los contaminantes en fase líquida a pH menores a 7. Sin embargo en este caso la reacción se lleva a cabo a pH's entre 8-9 por lo cual es necesario saber si bajo este pH existe una descomposición de ozono con formación de radicales libres (OH). Para ello es necesario comparar las curvas de saturación de ozono en fase gas a pH de 7 y de 8.5 con el fin de establecer si se tiene una descomposición de ozono en este caso particular.

Otro punto importante que se debe conocer para poder utilizar el modelo matemático es que la reacción en fase líquida entre el ozono y los contaminantes se debe llevar a cabo estrictamente en el régimen cinético, lo cual también se debe de comprobar por medio de la comparación de los ozonogramas de saturación y de ozonación del lixiviado (Figura 34) y así confirmar el régimen cinético.

Como se observa en la figura 34 la pendiente de la curva de reacción con lixiviado pretratado es mucho menor que la curva de saturación, esto indica que la reacción entre el ozono y la MOR ocurre de manera casi instantánea, comparada con el régimen difusional de la transferencia de masa del ozono en el agua (S. Jansen, *et al*, 2004), así, el régimen cinético es el que domina en esta reacción y por lo tanto se puede concluir que el modelo matemático puede ser aplicado.

Siguiendo bajo este contexto, en la figura 35 se muestran las dos curvas de saturación para pH de 7 y de 8.5. Como se puede apreciar no se distingue una diferencia significativa entre la concentración de ozono al final de la saturación con agua bajo los dos pHs, así que se puede afirmar que, prácticamente, no existe formación de radicales libres OH bajo pH de 8.5 y se tiene solo la reacción de ozono molecular, por lo que la aplicación del modelo es válida en este caso.

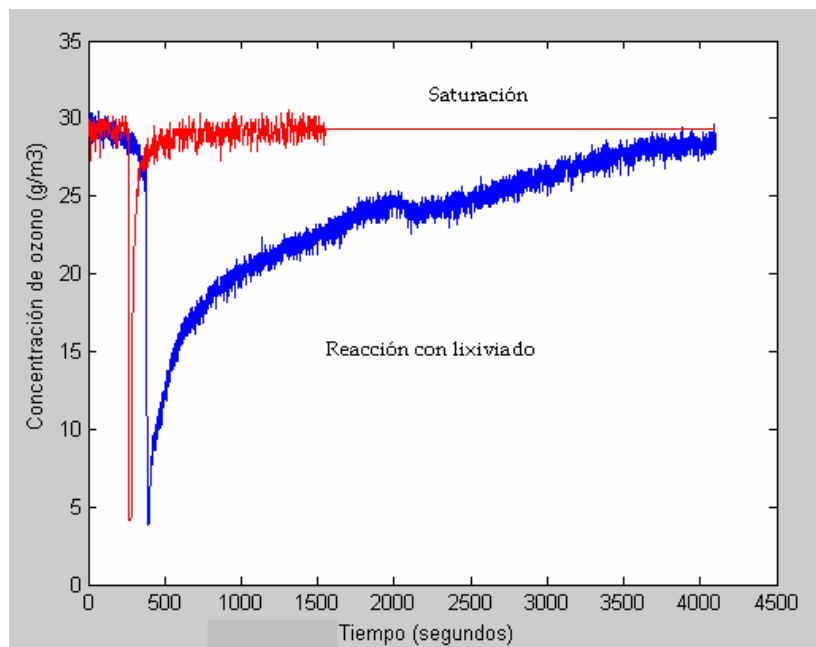


Figura 34. Curvas de ozono en fase gas para la saturación y la reacción con lixiviado bajo pH de 8.5

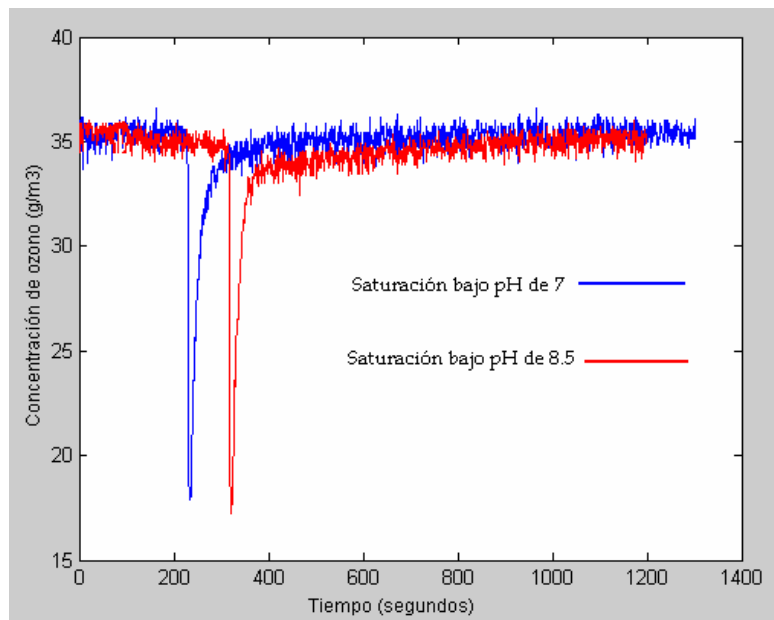


Figura 35. Curvas de ozono en fase gas para la saturación bajo pH de 7.0 y la saturación bajo pH de 8.5

Para el caso del modelo matemático que se utilizó para calcular las constantes de velocidad se parte de la siguiente ecuación (T. Poznyak, *et al*, 2003) :

$$\frac{d}{dt} C_t^i = -\frac{k_i c_t^i Q_t}{V_{liq}} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

Así, para poder realizar el cálculo de las constantes de velocidad de reacción se necesitan de los datos que se encuentran en la ecuación anterior, o sea, la variación de la concentración del contaminante durante la reacción (c_t^i), la concentración inicial del contaminante (c_t^0), el volumen de la fase líquida (V_{liq}) y la concentración de ozono en la fase líquida (Q_t/V_{liq}).



De los datos que se necesitan para el cálculo de las constantes solo la concentración de ozono en la fase líquida es sumamente difícil de obtener por medio de una medición directa. Para resolver este problema se utiliza la variación de la concentración de ozono en fase gas y por medio de la ley de Henry (sin el coeficiente de difusión del ozono en agua) se calcula la constante de saturación del ozono en fase líquida y con ello la concentración de ozono en el agua.

Una vez obtenida la concentración de ozono en la fase líquida se procede al cálculo de las constantes de velocidad de reacción por medio de la ecuación siguiente:

$$k_i^* = \arg \min \left[\int_0^T \left(\frac{d}{dt} c_t^i + \frac{k_i c_t^i Q_t}{v^{liq}} \right)^2 dt \right] \quad (2)$$

Sin embargo, para obtener el valor correcto de la constante de velocidad de la ecuación (2) es necesario minimizar el valor numérico que se encuentra dentro de los corchetes, el factor integral aparece dado que se debe de considerar la minimización sobre todo el tiempo, se decir en toda la evolución dinámica de la degradación de los contaminantes.

Al derivar la ecuación (2) y despejando a la constante de velocidad de reacción, se tiene:

$$k_{i,t}^* = \frac{v^{liq} \left[(c_0^i)^2 - (c_t^i)^2 \right]}{\int_0^t c_\tau^i Q_\tau d\tau} \quad (3)$$

Con lo cual ya se tiene la solución para la ecuación (1), sin embargo en este caso la muestra real de lixiviado puede llegar a tener un número muy grande de contaminantes presentes lo que dificultaría seriamente la aplicación de éste modelo dado que por cada contaminante se tendría que escribir y resolver una ecuación diferencial como la ecuación (1). Lógicamente esta solución no sería factible razón por la cual se decidió fraccionar los compuestos presentes en el lixiviado con base a su reactividad con ozono y así solo calcular las constantes de velocidad de reacción como un efecto “sumario” por cada uno



de los cuatro grupos principales: ácidos fúlvicos (AF) y fracciones ligeras de ácidos húmicos (FLAH) como el grupo 1, ácidos orgánicos simples (AS) y subproductos de ozonación de sustancias húmicas (SOSH) como el grupo 2, hidrocarburos aromáticos (HAr) como el grupo 3 y hidrocarburos alifáticos (HA) como el grupo 4. En este caso particular el parámetro “*i*” en las ecuaciones (1-3) es 4.

3.6.1 Dinámica de ozonación de sustancias húmicas.

Para realizar el seguimiento de la degradación de los sustancias húmicas remanentes (ácidos fúlvicos y fracciones ligeras de ácidos húmicos) con ozono se analizaron las muestras acuosas en UV-VIS y de ahí a partir del máximo de absorbancia a 265 nm (Figura 13) se determinó el comportamiento cinético del la degradación de ácidos fúlvicos y de subproductos de reacción. En la figura 36 se muestra la dinámica de degradación de sustancias húmicas remanentes y de subproductos como resultado del seguimiento de la absorbancia en UV-VIS.

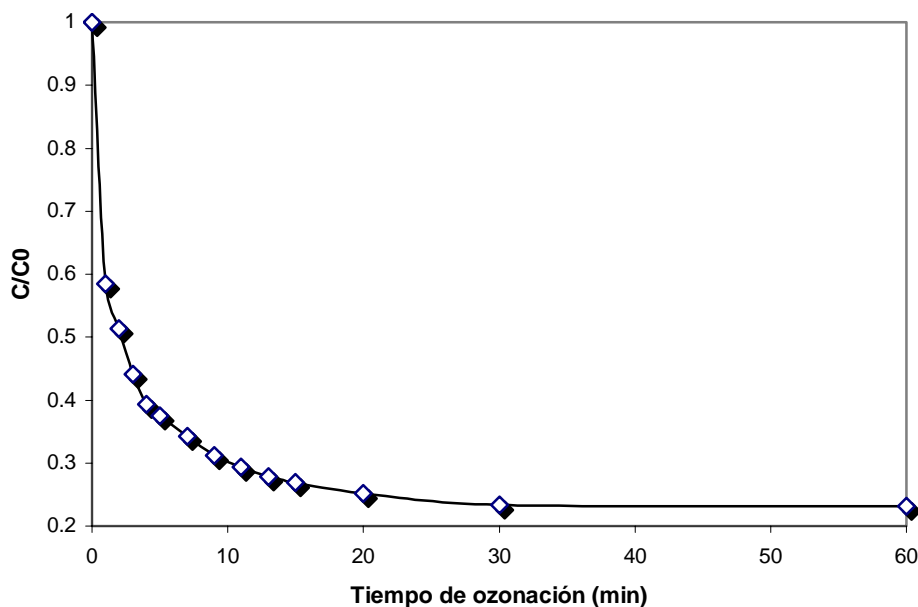


Figura 36. Dinámica de degradación de la MOR con absorbancia a 265 nm.



Como ya se ha mencionado con anterioridad, la decoloración del lixiviado pretratado ocurre durante los primeros 5 minutos de ozonación así que surgió la idea de profundizar un poco mas acerca de la decoloración del lixiviado y calcular la constante de velocidad de degradación con el modelo matemático para la degradación de las sustancias húmicas remanentes que son las responsables de la coloración del lixiviado.

Como se muestra en la figura 37, durante los primeros 5 minutos de reacción se puede observar una disminución en la absorbancia de hasta el 60% de los compuestos que tienen absorbancia a los 265 nm, los cuales se puede afirmar que son sustancias húmicas ya que éstas tienen una región característica de absorbancia entre los 254 y los 280 nm (A. Kerc, *et al*, 2003).

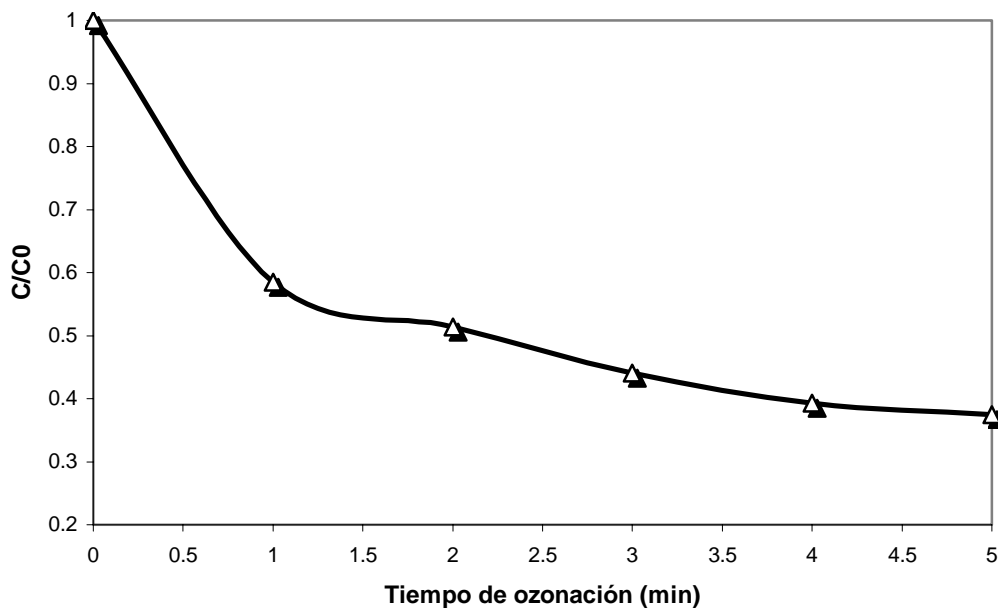


Figura 37. Dinámica de degradación de sustancias húmicas con absorbancia a 265 nm.



La constante de velocidad de descomposición calculada con el modelo para este caso fue de 3.3×10^5 L/mol-s. Lógicamente la constante de velocidad de degradación de sustancias húmicas es muy grande en comparación con al constante de velocidad para la degradación del resto de la MOR a la misma longitud de onda. Este comportamiento es razonable ya que los grupos cromóforos de las sustancias húmicas contienen grupos funcionales con múltiples ligaduras y como ya se sabe la velocidad de reacción de estos grupos con el ozono es muy rápida (Razumovski, 1984).

Una vez que ya se han degradado las estructuras con enlaces dobles conjugados después de los 5 minutos de ozonación, solo se tiene una degradación del 32% hasta el final de la reacción con ozono, como puede observarse en la figura 38 donde la dinámica de degradación de subproductos presenta un comportamiento asintótico.

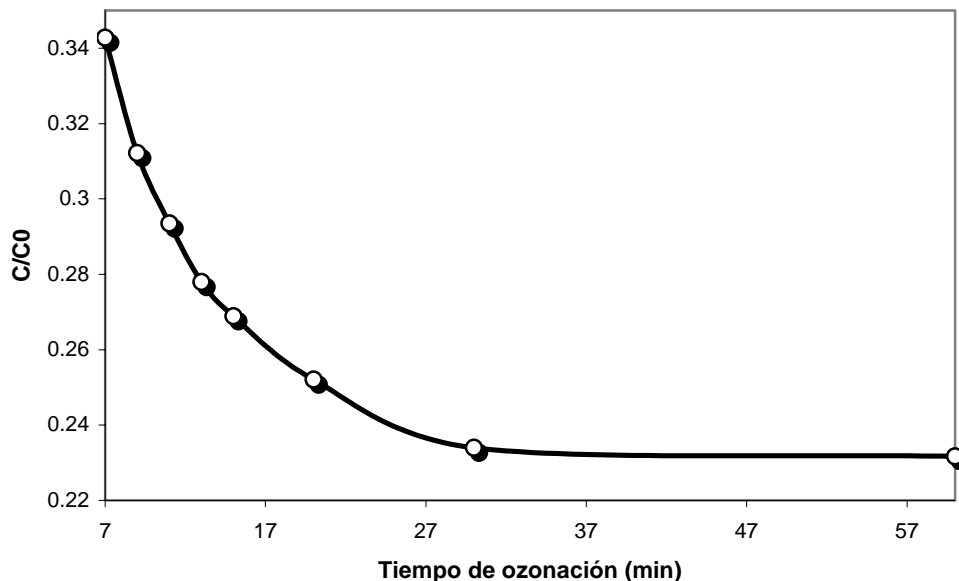


Figura 38. Dinámica de degradación de subproductos con absorbancia a 265 nm



De acuerdo a lo que se sabe hasta ahora (A. Kerc, *et al*, 2003), se podría establecer un esquema muy general de lo que pudiera ser la descomposición de las sustancias húmicas con ozono (bajo el mecanismo de la reacción molecular) el cual se daría de acuerdo a lo siguiente:

- a) Ataque del ozono molecular hacia la sustancias húmicas —————> Hidroxilación
- b) Hidroxilación —————> Formación de polihidroxiaromáticos (PHA)
- c) (PHA) —————> Rompimiento del anillo aromático (deciclización)
- d) Deciclización —————> Formación de ácidos orgánicos y de compuestos de bajo peso molecular.

3.6.2 Dinámica de ozonación de las fracciones agrupadas por estructura química y su reactividad con ozono.

Es bien conocido que en la determinación del comportamiento cinético para una muestra real, como lo es en este caso, se tiene un grado de complejidad bastante grande por que la composición química de un lixiviado real es muy compleja debido a la gran cantidad de compuestos presentes en la muestra.

Así, para poder realizar un seguimiento de lo que sucede cuando se somete el lixiviado pretratado a ozonación, se propone fraccionar al lixiviado por grupos funcionales cuya reactividad con ozono es muy diferente entre si y con ello poder calcular por medio del modelo matemático las constantes “globales” u “observadas” como efecto sumario de los compuestos extraídos en cada fracción como ya se ha mencionado anteriormente.

Uno de los aportes principales del presente trabajo es que solo con la medición de la concentración de ozono en fase gas (Figura 39) y con la determinación de perfiles de distribución por medio de técnicas cromatográficas se pueden calcular las constantes globales de velocidad de descomposición de contaminantes en los grupos seleccionadas.

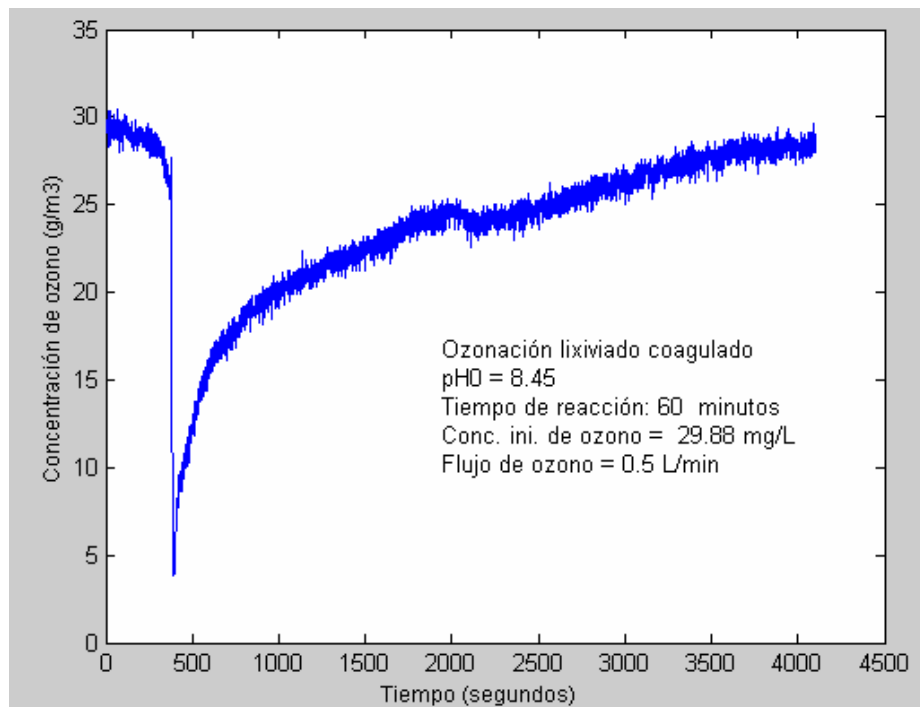


Figura 39. Variación de la fase gas para la reacción del lixiviado pretratado con ozono.

Recordando la figura 31 donde se muestra el perfil de concentración de MOR en la fracción de benceno, se calculó la constante de degradación de los compuestos aromáticos cuyo valor es de 3.8×10^2 L/mol-s. Este valor concuerda con el rango de constantes reportadas para este tipo de compuestos que va desde 0.2 L/mol-s (para alquilbencenos) hasta 800 L/mol-s (para poliaromáticos) (Razumovski, 1984), y lo más importante es que se tiene la degradación casi total de estos compuestos a los 5 minutos de ozonación debido a la baja concentración inicial que presentan los compuestos aromáticos en el lixiviado pretratado.

En la fracción polar de cloroformo-metanol (Figura 32) la constante de velocidad de degradación calculada con el modelo es de 4.6×10^3 L/mol s. Cabe aclarar que esta constante se calcula desde el máximo observado en el perfil de concentración de MOR a los 5 minutos de reacción debido a que durante los primeros 5 minutos se presenta una formación de subproductos de ozonación de las sustancias húmicas remanentes.

Es importante mencionar que las estructuras de estos subproductos probablemente sean de carácter fenólico dado su valor de la constante de velocidad de reacción con ozono y por lo tanto su degradación (de los 5 a los 15 min) es bastante rápida.

De la misma manera para la fracción alifática (Figura 33) la constante de velocidad de degradación calculada fue de 3.4 L/mol-s que se calculó desde los 30 minutos de ozonación debido a que hasta ese tiempo comenzó la degradación de éstos compuestos. El valor de la constante en este caso es un poco alto a los reportados en la literatura para los compuestos alifáticos (2×10^{-4} - 0.7 L/mol-s) (Razumovski, 1984) y sin embargo no se llega a la degradación completa de esta fracción.

Para confirmar la precisión del cálculo de las constantes de velocidad de degradación de los compuestos en cuatro grupos seleccionados, se muestra en la figura 40 la correspondencia entre la curva simulada de degradación de las sustancias húmicas con el modelo matemático y los puntos experimentales obtenidos por espectroscopia UV-VIS.

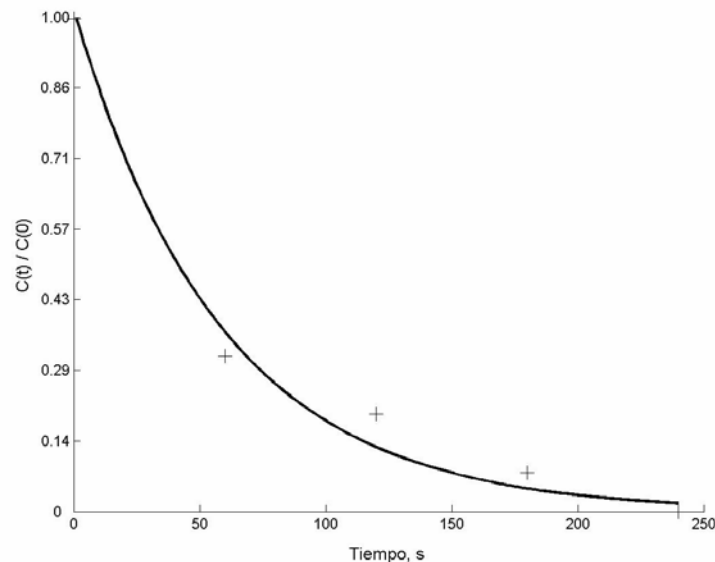


Figura 40. Degradación de sustancias húmicas (absorbancia 265 nm): simulación (línea continua) y experimental (puntos).



El factor de correlación entre los puntos experimentales y la curva simulada con el modelo es de 0.97 lo cual indica una buena correspondencia entre los valores experimentales y simulados y con ello la comprobación de la validez del modelo matemático.

En la tabla 16 se muestra el porcentaje de composición de los extractos, el cual se obtuvo con la relación de la sumatoria de las áreas de los picos correspondientes a los compuestos analizados en GC/FID en cada fracción, entre al área de los picos de los solventes para cada caso.

Tabla 16. Composición aproximada de las fracciones en el lixiviado.

Fracción	Composición aproximada en el lixiviado
Aromática (con benceno)	0.5%
Polar (con cloroformo-metanol)	71.7%
Alifática (con hexano)	27.8%

Como se observa la tabla 16, la mayor concentración de compuestos (72%) se encuentra en la fracción polar de cloroformo-metanol debido a que en ella, probablemente, se encuentran las sustancias húmicas remanentes, después le sigue la fracción alifática con cerca del 30% de composición y, finalmente, la fracción aromática que presenta a los compuestos mas peligrosos tiene por fortuna la concentración mas pequeña (0.5%).

En la tabla 17 se presenta un resumen de las constantes calculadas para cada fracción y para las sustancias húmicas como un resumen a lo expuesto con anterioridad en este apartado.



Tabla 17. Constantes observadas de descomposición para cuatro grupos de compuestos.

Fracción	Constante de velocidad calculada (L/mol-s)
AF + FLAH	3.3×10^5
AS + SOSH	4.6×10^3
HAr	3.8×10^2
HA	3.4

Como punto final en este apartado se puede afirmar que la importancia del estudio cinético radica en que puede servir para dar a conocer un panorama mas amplio del lo que puede ser el tratamiento en una planta real con el apoyo de las constantes observadas de degradación.

Otro punto alentador es el que en este estudio se logró conjuntar la parte del tratamiento del lixiviado con la caracterización del mismo antes, durante y al final de la reacción con ozono, lo cual no se ha reportado en la literatura.

Finalmente se demostró que con una concentración baja de ozono (25 mg/L) prácticamente se alcanzan a degradar las sustancias húmicas remanentes así como los compuestos tóxicos en un tiempo de reacción de aproximadamente 15 minutos.



CONCLUSIONES

1. La ozonación del lixiviado pretratado en el reactor semicontínuo es una buena alternativa para la degradación de sustancias húmicas remanentes, ya que se logra disminuir hasta un 65% de la absorbancia a 265 nm (bajo pH de 8.5), aunado a la remoción de color que se tiene durante los primeros 5 minutos de la reacción.
2. El pH tiene un marcado efecto en la ozonación de la materia orgánica recalcitrante, debido a que logra aumentar la eficiencia de la degradación referida a la disminución de la absorbancia a 265 nm: desde el 30% a pH 3, hasta el 87% a pH 12.
3. En el análisis de las muestras acuosas del lixiviado antes y durante la reacción de ozonación se identificaron dos productos principales: ácido oxálico y ácido malónico que son compuestos no tóxicos y son biodegradables.
4. El fraccionamiento del lixiviado pretratado se realizó con base a grupos funcionales característicos y la reactividad con ozono, obteniendo resultados satisfactorios como lo comprueban los análisis de GC/MS al mostrar correspondencia entre los compuestos identificados y la fracción en la que se encontraron. Además se lograron obtener los perfiles de concentración para cada fracción del lixiviado.
5. Por medio de los perfiles de concentración obtenidos por GC/FID y la medición del ozono en fase gas fue posible calcular las constantes de velocidad de descomposición de los contaminantes en las fracciones del lixiviado con ozono, mediante la aplicación del modelo matemático. Cabe mencionar que las constantes calculadas muestran correspondencia con valores reportados en literatura.
6. A través del cálculo de las constantes de degradación y la identificación de los principales compuestos en cada fracción del lixiviado se estima que las sustancias húmicas remanentes y los compuestos tóxicos son degradados cerca de los 15 minutos de reacción con ozono.



RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO

1. Realizar un análisis de absorción atómica en los lodos de coagulación mediante la técnica de extracción PECT para metales en muestras sólidas con el fin de saber si se encuentran concentraciones de metales pesados mayores al mínimo permisible de acuerdo a la norma NOM-052-ECOL-1993.
2. Para aumentar la eficiencia del fraccionamiento en el lixiviado se recomienda realizar extracciones en frío además de analizar los extractos en GC/MS por medio de la técnica de trampa y purga para evitar la evaporación de posibles compuestos volátiles.
3. Realizar una identificación de los compuestos inorgánicos que pueden fungir como inhibidores del ozono ya que no se degradan y solo aumentan el consumo de ozono para degradar a la materia orgánica oxidable
4. Hacer un seguimiento del estudio cinético a concentraciones más bajas de ozono con el fin de establecer de manera más exacta los perfiles de concentración de contaminantes en las fracciones del lixiviado.
5. Una vez confirmados los perfiles de concentración, se recomienda modelar una red neuronal dinámica para predecir el comportamiento del lixiviado en el reactor de ozonación con el fin de realizar a futuro el control automático de la ozonación del lixiviado.



BIBLIOGRAFÍA.

AHNERT, L., AND EHRING, H. J. *Co-treatment of leachate with sewage in landfilling of waste-leachate* Eds. Christensen T. H. Cossu R. And Stegman R. Elsevier Applied Science pp 403-416 (1992).

AIKEN, G. R., MCKNIGHT D. M., WARSHAW, R. T., MACCARTY, P. *An introduction to humic substances in soil, sediment, and water*. New York. Wiley, pp 1-9 (1985).

AMONKRANE, A. COMEL, C AND VERON, J. *Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation*. Water Research. Vol. 31, No. 11 pp 2775-2782 (1997).

ARTIOLA, F. J., FULLER, W. H. *Humic Substances in landfill leachates I. Humic Acid extraction and Identification*. J. Environmental Quality. Vol. 11, No. 4 pp 663-669 (1982).

BAHNEMANN D., BOCKELMANN D., AND GOSLICH R. *Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions*. Solar Energy Materials Vol 24 pp 564-583 (1991).

BAIG, S., COULOMB, I., COURANT, P., LIECHTI, P. *Treatment of landfill leachates: Lapeyrose and Satrofd case studies*. Ozone Science and Engineering. Vol. 21. pp 1-22 (1999).

BARLAZ, M. A., SCHAEFER, D. M., AND HAM, R. K. *Bacterial population development and chemical characteristics of refuse decomposition in a simulated sanitary landfill*. Environmental Microbiology Vol. 55 pp 55-65 (1989).

BEAMAN, M. S., LAMBERT, S. D., GRAHAM, N. J. D., ANDERSON R. *Role of ozone and recirculation in the stabilization of landfill leachates*. Ozone Science and Engineering. Vol. 20 pp 121-132 (1998).

BERTRÁN F.J., GONZÁLEZ M., ALVAREZ P. *Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada*. Revista de Ingeniería Química. Enero 1997 España pp 161-167.



BIGOT, V., LUCK, F., PAILARD, H., WAGNER, A. *Landfill leachate treatment: comparison of tree oxidation processes using ozone*. Proceedings of IOA Regional Conference Zurich pp 219-228 (1994).

BUENO, P. M., AND BERTAZZOLI R. *Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor*. Chemosphere Vol. 58 pp 41-46 (2005).

CERCLA. www.atsdr.cdc.gov (USEPA).

CLESCERI, L. S., GREENBERG, A. E., RHODES, R. T., FRANSON M. A. H. *Métodos normalizados: APHA, AWWA, WPCF para el análisis de aguas potables y residuales*. Ed. Díaz de Santos S. A., Madrid España, 1992.

COSSU, R., POLCARO, A. M., MASCIA, M., PALMAS, S., AND RENOLDI F. *Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation et Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes*. Environmental Science and Technology Vol. 32 pp 3570-3573 (1998).

FEETING, J., STAPEL, H. C. STEINERT., GEIGER, M. *Treatment of landfill leachate by preozonation and adsorption in activated carbon columns*. Water Science & Technology. Vol. 34, No. 9. pp 33-40 (1996).

GAFFNEY, J. S., MARLEY, N. A., AND CLARK, C. B. *Humic and fulvic acids: Isolation, structure and environmental role* Washington DC, USA. ACS Symposium Series No. 652 pp 2-16 (1996).

GETOFF N. *Radiation induced decomposition of some chlorinated metanes in water*. Water Research Vol. 20 pp 1261-1264 (1986).

GLAZE W.H., AND KANG J.W. *Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor*. Indl. Engrg. Chem. Res. Vol. 28 pp 1580-1587 (1989).



GRACIA, R., ARAGÜES, J. L., AND OVELLEIRO J. L. *Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation byproducts.* Ozone Science and Engineering Vol. 18 No. 8 pp 195-208 (1995).

GULYAS H. *Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial waste waters.* Water Science Technology Vol 36 No. 2-3. pp 9-16 (1997).

HAAPEA, P., KORNONEN, S., AND TUHKANEN T. *Treatment of industrial landfill leachates by chemical and biological method: ozonation, ozonation + hydrogen peroxide, hydrogen peroxide and biological post-treatment for ozonated water.* Ozone Science and Engineering Vol. 24 pp 369-378 (2002).

HARMSSEN, J., *Identification of Organic Compounds in Leachate from a Waste Tip.* Water Research. Vol 17, No. 6 pp 699-705 (1983).

JANSEN, R. H. S., RIJK, J. W., ZWIJNENBURG, A., MULDER, M. H. V., AND WESSLING M. *Hollow fiber membrane contactors. A means to study the reaction kinetics of humic substances ozonation.* Journal of Membrane Science (2005).

KANG K.H., SHIN S.H., PARK H. *Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications.* Water Research Vol. 36 No. 16. pp 4023-4032 (2002)

KERC, A., BEKBOLET, M., SAATCI, A. M. *Sequential oxidation of humic acids by ozonation and photocatalysis.* Ozone Science and Engineering Vol. 25 No. 3 pp 497-504 (2003).

KOPPKE K. E., AND VON HAGEL G. *Unberlegungen zur oxidativen abwasserbehandlung mit wasser-stoffperoxid.* GWF Wasser Abwasser Vol 132 pp 313-317 (1991).

KURUCZ C. N., WAITE T. D., COOPER W. J., AND NICKELSEN M. J. *High energy electron beam irradiation of water, wastewater and sludge.* Advances in Nuclear Science and Technology. Vol 22 pp 1-41 (1991).



LANGLAIS, B., RECKHOW, D.A., BRINK D.R. *Ozone in water treatment: Application and Engineering*. Lewis Publishers, Inc. (1991).

LEE M K. *Study of UV-ozone reactions with organic compounds in water*. Chemistry in water Reuse. Vol 2 pp 445-464 (1981).

LEHTONEN, T., PEURAVUORI, J., AND PIHLAJA K. *Degradative analysis of aquatic fulvic acid : CuO oxidation versus pyrolysis after tetramethylammonium hydroxide treatments in air and helium atmospheres*. Analytica Chimica Acta. Vol. 511 pp 349-356 (2004).

LIN J. G., CHANG C. N., WU J. R., AND MA Y. S. *Enhancement of decomposition of 2-chlorophenol with ultrasound/H₂O₂ process*. Water Science Technology. Vol 34 pp 41-48 (1996).

LIN S. H., AND PENG C. F. *A continuous Fenton's processes for treatment of textile wastewater*. Environment Technology. Vol 16 pp 693-699 (1995).

MANNING D.A.C., BEWSHER A. *Determination of anions in landfill leachates by ion chromatography*. Journal of chromatography A. 770 pp 203-210 (1997).

MONJE, I. R. *Ozonación de lixiviados estabilizados de rellenos sanitarios para transformar materia orgánica recalcitrante soluble*. Tesis doctoral de la UNAM. (2004)

MONJE, I. R., AND ORTA DE VELAZQUEZ, M. T. *Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes*. Water Research Vol. 38, No. 9 pp 2359-2367 (2004).

NANNY, M. A., AND NOPAWAN, R. *Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates*. Water Research Vol. 36 pp 1572-1584 (2002).



NORMA OFICIAL MEXICANA 052-ECOL-1993. Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

O'MELIA, C.R., BECKER, W.C., AU, K. K. *Removal of substances by coagulation*. Water Sciences and Technology. Vol. 40 No. 9 pp 47-54 (1999).

ÖMAN, C., AND CERNE, O. *Methodology for the evaluation of leachate treatment methods*. Swedish Environmental Research Institute. National Conference (2003).

ÖMAN, C., HYNNING, P. *Identification of organic compounds in municipal Landfill leachates*. Environmental Pollution, Vol. 80 pp 265-271 (1993).

ORTA, M. T. MONJE R. I., ROJAS, V. N. *Manejo de los lixiviados y el biogás procedentes de rellenos sanitarios en México*. Ingeniería y Ciencias Ambientales. Vol. 10 No. 42 pp 13-21 (1999).

PERTRIER C., MICOLLE M., MERLIN G., LUCHE J. L., AND REVERDY G. *Characteristics of phenta chlorophenate degradation in aqueous solution by means of ultrasound*. Environment Science Technology. Vol 26 pp 1639-1642 (1992).

PHYSICHEM. www.physchem.ox.ac.uk/MSDS/ .

PIGNATELLO J. J., AND SUN Y. *Complete oxidation of metolachlor and methyl paration in water by the photoassisted Fenton reaction*. Water Research. Vol 29 pp 1837-1844 (1995).



POZNYAK A. S., WEN YU, POZNYAK T. I., AND NAJIM. *Simultaneous states and parameters estimation of an ozonation reactor based on dynamic neural network*. International Journal for Theory, Application & Computer Simulations, "Differential Equations and Dynamical Systems" Vol. 12 No. 1-2 pp 195-221 (2004).

POZNYAK T. I., MANZO A., MAYORGA J.L. *Elimination of chlorinated unsaturated hydrocarbons from water by ozonation. Simulation and experimental data comparison*. Revista de la Sociedad Química de México, Vol. 47, No. 1. pp 58-65 (2003).

RASUMOVSKII S. D. AND ZAIKOV G. E. *Ozone and its reactions with organic compounds*. Studies in organic chemistry. Vol. 15 Ed. Elsevier (1984).

RICE, G. R. *Applications of ozone for Industrial Waste water Treatment a review*. Ozone Science and Engineering, Vol. 18, No. 6 pp 477-515 (1997).

SAWYER, C. *Chemistry for environmental engineering*. Mc-Graw-Hill. (1994).

SCHULTZ B. AND KJELDSEN P. *Screening of organic matter in leachates from sanitary landfills using gas chromatography combined with mass spectrometry*. Water Research Vol 20. No. 8 pp 965-970 (1986).

SEDESOL. *Manual para la operación de rellenos sanitarios*. www.sedesol.gob.mx

SENIOR, E., SHIBANI, B.S. *Landfill leachate. Microbiology of landfills sites*. CRC Press. (1990).

STAEHELIN J., BUEHLER R. E., AND HOIGNÉ J. *Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2 hydroxyl and hydrogen tetroxide (HO₄) as chain intermediates*. J. Phys. Chem. Vol 88 pp 5999-6004 (1984).

STAEHELIN, J., HOIGNÉ, J. *Descompisition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibidors of radical chain reactions*. Environmental Science and Technology, Vol 19, No. 12 pp 1206-1213 (1985)



STEVENSON F.J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. Jhon Wiley and Sons, Inc. New York. USA, (1982).

SUFFET, I. H., MACCARTY, P. *Aquatic humic substances*. Washington DC, USA. American Chemical Society. (1989).

TATSI, A. A., ZOUBOLIS, A. I., MATIS, K. A., AND SAMARAS P. *Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates*. *Chemosphere* Vol. 53 pp 737-744 (2003).

TREBOUET D., SCHLUMP J.P., JAOUEN P., QUEMENEUR F. *Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical nanofiltration processes*. *Water Research* Vol. 35 No. 12. pp 2935-2942 (2001).

VIVERO, J. L. E. *Eliminación de fenol y sus derivados por ozonización como etapa previa a la biodegradación*. Tesis de maestría del IPN-ESIQIE. (2004)

WANG F., SMITH D. W., AND GAMAL EL-DIN. *Oxidation of aged raw landfill leachate with O₃ only and O₃/H₂O₂ and molecular size distribution analysis*. Proceedings IOA 16 th World Congress Las Vegas Nevada .pp 557-577 (2003).

YIMG-SHIH-MA. *Reaction mechanisms for DBPS reduction in humic acid ozonation*. *Ozone Science and Engineering* Vol. 26, No. 153-154 pp 153-164 (2004).

ANEXO 1

ESPECTRO UV-VIS DE MEZCLA DE HEXANOS

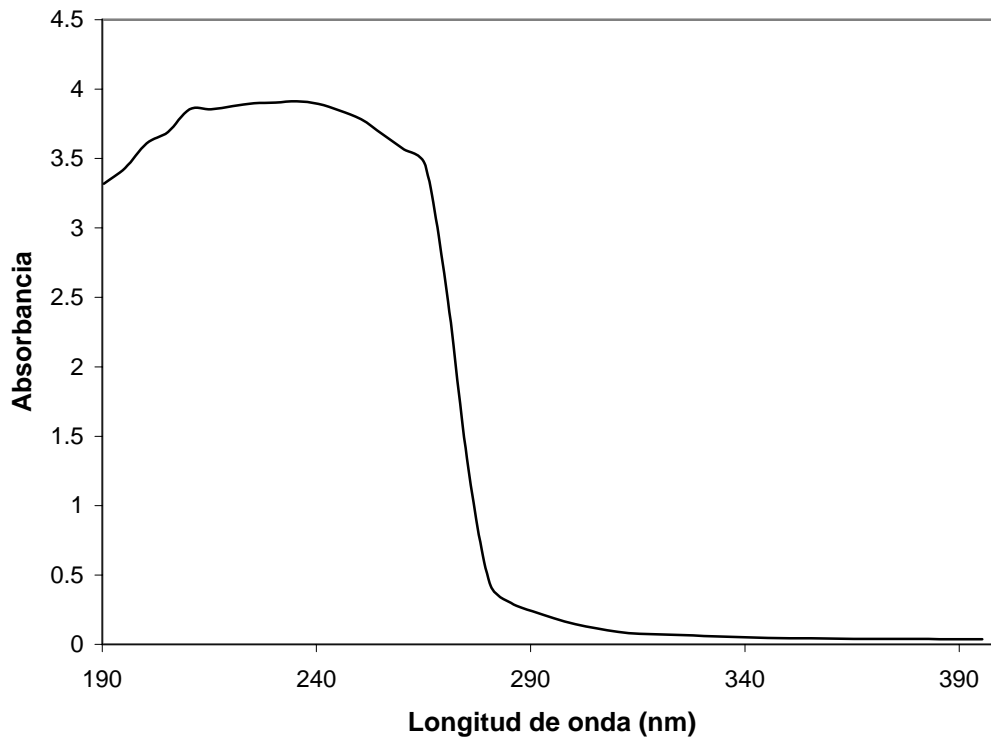


Figura 41 Espectro UV-VIS de mezcla de hexanos.

El espectro corresponde a una mezcla de hexanos grado reactivo (Hexano y metilciclopentano mayoritariamente) de la marca "J. T. Baker". Con esto se puede corroborar la absorbancia expuesta para los extractos de la fracción alifática, donde además del solvente se tienen compuestos alifáticos cíclicos que en combinación poseen absorbancia en la región UV-VIS.