

UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

FACULTAD DE INGENIERÍA

TESIS

**COMBINACIÓN DE PROCESOS FISICOQUÍMICOS Y
BIOLÓGICO ANAEROBIO PARA EL TRATAMIENTO
DE LIXIVIADOS MADUROS GENERADOS EN EL
RELLENO SANITARIO DE TUXTLA GUTIÉRREZ**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR **EN CIENCIAS EN DESARROLLO
SUSTENTABLE**

PRESENTA

HUGO ALEJANDRO NÁJERA AGUILAR

DIRECTOR DE TESIS: DRA. MA. NEFTALÍ ROJAS VALENCIA

CONTRAPORTADA

Seguida de:

HOJA DEL JURADO CALIFICADOR

Agradecimientos.

A DIOS por darme esta vida y brindarme la oportunidad de continuar creciendo en lo profesional, y por supuesto, por regalarme los pilares de mi existencia: mi Familia.

A mis Padres: A ti madrecita hermosa, que con tu amor, trabajo y sabias palabras forjaste en mí lo que ahora soy como ser humano, mil gracias gordita linda (DIOS te tenga a su lado). A ti Padre que por tu rectitud y confianza en mí, nunca me desvié de los estudios ni por senderos equivocados.

A mis hermanas (Margarita, Lanchy y Luli) y hermanos (Paco, Rica y Moncho) por aceptarme como soy y haber creído siempre en mí.

A mi amada esposa (Aminta) y mis tres luceros (Vania, Daira y Adira) por el tiempo que les he robado para crecer en lo profesional y cumplir con este compromiso. Mil gracias chaparrita por tu amor, comprensión y apoyo en todo momento. ¡Las amo!.

A los Dres. del programa por compartir sus conocimientos con nosotros y a mis compañeros del Doctorado por brindarme su amistad, especialmente Fátima y Neín.

A los Dres. de mi Comité Tutorial: por sus acertadas observaciones en tiempo y forma a mi trabajo. Es especial por el apoyo incondicional recibido de mi directora -Dra. María Neftalí Rojas Valencia- a pesar de las distancias de lugar existentes.

ÍNDICE.

Resumen	9
INTRODUCCIÓN	12
ANTECEDENTES	15
Estudios realizados en el sitio de disposición final de Tuxtla Gutiérrez.	17
Estado del arte en el tratamiento de lixiviados.	18
Tratamiento de lixiviados en el territorio nacional.	22
Normatividad	24
OBJETIVOS E HIPÓTESIS	XX
Objetivo General	27
Objetivos específicos	27
Hipótesis	27
MÉTODOS	XX
Área de Estudio	29
Clima	29
Fisiografía	30
Hidrología	32
Geología local	32
Flora	35
Fauna	36

Volumen de basura dispuesta y manejo de biogás y lixiviados en el SDF	37
Caracterización de los lixiviados	39
Tratamiento fisicoquímico (Coagulación – Fenton)	41
Depuración del lixiviado pretratado a través de un reactor biológico anaerobio	46
RESULTADOS	XX
Caracterización de lixiviados	50
Tratamiento fisicoquímico (Coagulación – Fenton)	51
Comportamiento del Índice de Biodegradabilidad (IB)	55
Depuración del lixiviado pretratado a través de un reactor biológico anaerobio	56
DISCUSIÓN	XX
Caracterización de lixiviados	65
Tratamiento fisicoquímico (Coagulación – Fenton)	68
Comportamiento del Índice de Biodegradabilidad (IB)	72
Depuración del lixiviado pretratado a través de un reactor biológico anaerobio	74
CONCLUSIONES	80
LITERATURA CITADA	83
RELACIÓN DE ANEXOS	92

LISTA DE CUADROS:

Cuadro 1. Parámetros considerados y tiempo de muestreo en la caracterización del lixiviado.	41
Cuadro 2. Diseño factorial para el proceso de coagulación-floculación.	42
Cuadro 3. Diseño factorial 3^2 para el proceso Fenton (H_2O_2 / Fe^{++}).	45
Cuadro 4. Características de los lixiviados del área clausurada del relleno sanitario de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas.	49
Cuadro 5. Eficiencias de remoción en DQO obtenida para cada tratamiento en el proceso de coagulación-floculación.	51
Cuadro 6. Efecto del pH y dosis de H_2O_2 sobre la remoción de DQO en el proceso Fenton.	52
Cuadro 7. Análisis de varianza de dos vías.	53
Cuadro 8. Comportamiento del IB antes y después de ambas etapas fisicoquímicas.	55
Cuadro 9. Concentración de metales pesados en lixiviados maduros de diferentes rellenos sanitarios.	67
Cuadro 10. Índice de biodegradabilidad en lixiviados maduros después de la aplicación de procesos avanzados de oxidación.	73

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1. Ubicación del SDF de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez.	29
Figura 2. Acercamiento del afloramiento de areniscas y limonitas (acceso al SDF).	34
Figura 3. Subyaciendo a las areniscas, limonitas en estratos de hasta 1 m de espesor.	35
Figura 4. Ubicación de los puntos de muestreo en el SDF de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez.	40
Figura 5. Filtro Anaerobio de Flujo Ascendente (RAFA).	47
Figura 6. Gráficas de promedios (\pm error estándar): (a) Para el tratamiento con pH; (b) Para la interacción entre tratamientos.	53
Figura 7. Gráficas de promedios (\pm error estándar): (a) Para el tratamiento con H ₂ O ₂ ; (b) Para el tratamiento con pH; (c) Para la interacción entre tratamientos.	54
Fig. 8. Comportamiento de la alcalinidad alfa y la relación A/M durante el periodo de aclimatación.	56
Figura 9. Evolución del pH en el tratamiento de las diferentes mezclas	57

ARD-Lixiviados.	
Fig. 10. Comportamiento de la alcalinidad alfa en las diferentes mezclas ARD-Lix.	58
Figura 11. Evolución de la relación A/M en las diferentes mezclas ARD-Lix.	59
Figura 12. Comportamiento del pH, relación A/M y alcalinidad alfa en la corriente de solo lixiviado.	60
Figura 13. (a) Disminución de la DQO y color, y (b) porcentaje de remoción de la DQO y color en el ARD.	61
Figura 14. Remoción de DQO en las diferentes mezclas ARD-Lixiviados.	62
Figura 15. Remoción de color en las diferentes mezclas ARD-Lixiviados.	63
Figura 16. Comportamiento de la remoción en DQO y color en la corriente de solo lixiviado.	64

Resumen

Los lixiviados maduros se caracterizan por ser altamente contaminantes para suelos y cuerpos de agua, al poseer altas cargas orgánicas de materiales recalcitrantes, que pueden ser cuantificados con parámetros de rápida determinación como la Demanda Química de Oxígeno (DQO). En estos líquidos, la aplicación de un proceso fisicoquímico normalmente no es suficiente para remover la carga orgánica que contienen. El objetivo de este estudio fue evaluar la eficiencia de remoción en DQO en lixiviados maduros del relleno sanitario de Tuxtla Gutiérrez, aplicando un sistema fisicoquímico acoplado -Coagulación-Floculación-Fenton más un proceso biológico como depuración final. En la primera etapa, se emplearon como coagulantes cloruro férrico (FeCl_3) y sulfato ferroso (FeSO_4), a diferentes dosis (2.2, 2.6 y 2.8 g/L) y valores de pH (4, 5 y 6) en un arreglo experimental $2 \times 3 \times 3$. El efluente producido fue posteriormente tratado en una segunda etapa (Fenton), probándose diferentes relaciones másicas entre agente oxidante y catalizador ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{++}$) desde 1 hasta 3, dejando fija la dosis de catalizador. Los ensayos se realizaron bajo un diseño factorial 3^2 con distintos valores de pH (2.5, 3.0 y 3.5) y dosis de H_2O_2 (300, 550 y 800 mg/L). Las etapas de floculación y de oxidación se efectuaron a 135 rpm por 80 minutos y 20 rpm por 20 minutos, respectivamente. La mayor remoción de DQO (65.5%) en el proceso de coagulación-floculación se obtuvo con 2.2 g/L de FeCl_3 y pH=6. Con el mejor tratamiento Fenton se alcanzó 70% de remoción de DQO bajo las condiciones de pH 2.5 y 800 mg/L de H_2O_2 . Después del proceso Fenton, el índice de biodegradabilidad fue mejorando en un 64%, al pasar de 0.14 a 0.23. Finalmente, el efluente fue depurado en un reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con desechos plásticos, alcanzando una eficiencia del 50%. Los ensayos bajo este sistema acoplado (Coagulación-Fenton-reactor anaerobio) representa la primera aplicación a lixiviados recalcitrantes en México, además de ser la primera

experiencia de tratabilidad de lixiviados en el estado de Chiapas, alcanzándose una eficiencia global del 95%.

Palabras clave: *Biodegradabilidad; Fenton; coagulación-floculación, filtro anaerobio.*

ABSTRACT

Mature leachates are a significant cause of soil and water contamination because they still contain high organic loads of recalcitrant materials that can be quantified with fast determination parameters such as Chemical Oxygen Demand (COD). The application of a physicochemical process is normally insufficient to remove the organic load from these liquids. The objective of the study was to evaluate removal efficiencies in terms of COD in mature leachates from the Tuxtla Gutierrez landfill applying a physicochemical Coagulation-Flocculation-Fenton system and a biological process as a final purification. In the first stage, ferric chloride (FeCl_3) and ferrous sulfate (FeSO_4) coagulants were used at different doses (2.2, 2.6 and 2.8 g L^{-1}) and pH values (4, 5 and 6) in a 2x3x3 experimental arrangement. This effluent was treated in a second stage (Fenton), testing several mass ratios, ranging from 1 to 3, of the oxidant to the catalyst ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), maintaining fixed the catalyst dose (0.4342 g L^{-1} Fe^{2+}). The tests were performed under a 3² factorial design at various pH values (2.5, 3.0 and 3.5) and H_2O_2 doses (300, 550 and 800 mg L^{-1}). The oxidation and flocculation stages were performed at 135 rpm during 80 minutes and at 20 rpm during 20 minutes, respectively. The highest COD removal (65.5%) in the coagulation-flocculation process was obtained with 2.2 g L^{-1} of FeCl_3 at pH = 6. With the best treatment Fenton reached 70% COD removal at pH 2.5 and 800 mg L^{-1} of H_2O_2 . After the Fenton process, the biodegradability index was improved

by 64%, from 0.14 to 0.23. Finally, the effluent was purified in an up flow anaerobic reactor packed with plastic waste, reaching 50% efficiency. Essays on this coupled system (Fenton-coagulation-anaerobic reactor) represents the first application to recalcitrant leachate in Mexico, besides being the first experience of treatability of leachate in the state of Chiapas, reaching a 95% overall efficiency.

Keywords: *Biodegradability; Fenton; coagulation-flocculation; anaerobic filter.*

1. Introducción.

El estado de Chiapas cuenta al menos con 118 sitios para la disposición final de los residuos sólidos -coloquialmente conocidos con el término de “basureros”-, operando más del 95% de ellos como tiraderos a cielo abierto (TCA), sin control alguno y con afectaciones al entorno. Estos sitios operados ya sea de una forma controlada o incontrolada, generan dos tipos de emisiones: las gaseosas y las líquidas; las primeras están compuestas principalmente por metano y bióxido de carbono, en tanto que las segundas por lixiviados, líquidos que provienen de desechos muy heterogéneos en composición y arrastran todo tipo de contaminantes, muchos de ellos en concentraciones elevadas, por lo que son catalogados como uno de los residuos más complejos y difíciles de tratar (Luna *et al.* 2007). Los lixiviados contienen concentraciones elevadas de contaminantes orgánicos e inorgánicos, incluyendo ácidos húmicos, nitrógeno amoniacal y metales pesados, así como sales inorgánicas (de Morais y Zamora, 2005; Wiszniowski *et al.* 2006).

La norma NOM-083-SEMARNAT-2003 y la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos en su artículo 5 fracción XVI, definen a los lixiviados como el “líquido que se forma por la reacción, arrastre o filtrado de los materiales que constituyen los residuos y que contiene en forma disuelta o en suspensión, sustancias que pueden infiltrarse en los suelos o escurrirse fuera de los sitios en los que se depositan los residuos y que puede dar lugar a la contaminación del suelo y de cuerpos de agua, provocando su deterioro y representar un riesgo potencial a la salud humana y de los demás organismos vivos”. Otros autores (Wang *et al.* 2003,

Wiszniewski *et al.* 2006) definen al lixiviado como el agua de lluvia que pasa a través del sitio de disposición final (SDF) además del líquido que se genera en la degradación de los desechos dentro de un relleno sanitario, o como aguas residuales complejas generadas cuando la capacidad de campo de los residuos es rebasada.

Es así que el lixiviado se genera de manera constante en el sitio donde la basura es dispuesta y con capacidad de migración cuando no son controlados. De acuerdo con Deng y Englehardt (2007), estos líquidos pueden permear y llegar al agua subterránea o mezclarse con aguas superficiales y contribuir a la contaminación de suelo, agua subterránea y superficial. De esta manera los lixiviados representan en la actualidad uno de los grandes pasivos ambientales con afectaciones potenciales serias a la salud humana, especialmente para aquellos pobladores asentados en las cercanías de los sitios y cuyas fuentes de abastecimiento de agua dependen de norias, pozos o ríos ubicados en los alrededores de los SDF de basura.

La problemática expuesta no es exclusiva de un lugar, prácticamente se presenta en la totalidad de los SDF del estado, los cuales en su gran mayoría operan como TCA, sin dar cumplimiento con lo establecido en la Norma Oficial Mexicana para la disposición final de los residuos NOM-083-SEMARNAT-2003 (Instituto de Historia Natural y Ecología, 2004).

En la actualidad, el nulo manejo de los lixiviados constituye la práctica común en el estado de Chiapas, a pesar de ser uno de líquidos más complejos y contaminantes - sino el mayor- generados ininterrumpidamente en el territorio estatal.

Por lo anterior, es necesario llevar a cabo estudios y propuestas de tratamiento capaces de remover la gama de contaminantes que caracterizan a los lixiviados. Debe tenerse en cuenta que las características de estos líquidos son altamente dependientes de la composición de los desechos, de la velocidad de infiltración del agua, del contenido de humedad de la basura, del diseño, edad y operación del relleno sanitario (Reinhart y Townsend, 1998; Ziyang y Youcai, 2007).

Así, con la presente investigación, se buscó generar no solamente sistemas de tratamiento que redujeran la concentración de contaminantes hasta niveles aceptables, sino también, colocar los primeros cimientos de investigación en el tema para la Región.

En la investigación se evaluaron sistemas de tratamiento para los lixiviados generados en la zona clausurada -alrededor de 12 Ha- del sitio que por 13 años funcionó como tiradero a cielo abierto y que hasta el mes de Mayo de 2008 recibió la basura generada de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez. En primer lugar, se realizó una caracterización con los principales parámetros de control, lo que permitió corroborar el tipo de lixiviado. En el tren de tratamiento se tuvo como primera fase un proceso de coagulación-floculación seguido de un proceso avanzado de oxidación, y finalmente, un reactor anaerobio. Con estas etapas se lograron eficiencias comparables a las obtenidas con sistemas más tecnificados.

ANTECEDENTES

Los problemas en materia ambiental que se presentan en los centros urbanos del territorio nacional son múltiples y por lo regular se les relaciona con la contaminación del aire, la pérdida de biodiversidad, la afectación del suelo, la contaminación de acuíferos y de otros cuerpos de agua (Castrillón y Puerta, 2004).

Dentro de esta problemática ambiental, es posible que el mal manejo de los residuos sólidos genere los impactos más serios al ambiente, específicamente en su disposición final, actividad en la cual los desechos son descargados en forma definitiva (Nájera *et al.* 2009).

En el estado de Chiapas se estima que el 96.32% de las cabeceras municipales depositan su basura en tiraderos a cielo abierto (TCA) sin tomar en cuenta las condiciones mínimas necesarias para la localización y operación de los lugares destinados como tales. El 3.68% restante se dispone en entierros, denominados técnicamente como rellenos de cubierta (Instituto de Historia Natural y Ecología, 2004). Uno de estos últimos es precisamente el Sitio de Disposición Final (SDF) de Tuxtla Gutiérrez, el cual hasta el mes de Mayo del año 2008 operó como un “entierro sanitario”, dado que los residuos se compactaban y se cubrían al término de la jornada.

Al igual que sucede con los 118 SDF de residuos sólidos urbanos (RSU) y de manejo especial (ME) de los municipios del estado, hasta hace menos de cinco años, no se sabía cuáles eran las condiciones reales de operación del SDF actual de la ciudad de

Tuxtla Gutiérrez. Se desconocían las características que envuelven al sitio (biológicas, geológicas, hidrológicas), el grado de cumplimiento con la NOM-083-SEMARNAT-2003, el grado de afectación a comunidades cercanas, el posible impacto a fuentes de abastecimiento de agua cercanas, la situación de las personas encargadas de la segregación de subproductos en el sitio, entre otros. Gran parte de esta información se generó dentro del Proyecto PROY-C03-070-CHIS 2005 financiado por el Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Chiapas (COCyTECH) a través de los Fondos Mixtos (FOMIX). En ese documento (Nájera *et al.* 2007) se vierten las acciones que los H. Ayuntamientos involucrados deberán realizar para la regularización de los SDF en apego a la Norma referida. Lógicamente, muchas de esas acciones están encaminadas hacia el control del biogás y lixiviados, considerados como los subproductos de mayor riesgo derivados de los procesos de estabilización y transformación que sufren los residuos sólidos dentro de los SDF (Orta *et al.* 1999; Castillo *et al.* 2007).

En los siguientes apartados se realiza una breve descripción de los estudios realizados en el SDF de (RSU) y de (ME) de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez. Asimismo, se presenta una revisión bibliográfica del estado del arte en el tratamiento de lixiviados y su manejo en el territorio nacional, así como la normatividad existente en el tema.

Estudios realizados en el sitio de disposición final de Tuxtla Gutiérrez.

En los meses de Enero a Marzo del año 2005 y durante todo el año 2006 (Cisneros *et al.* 2007), realizaron una serie de muestreos a los cárcamos de bombeo de lixiviados, destacando los siguientes resultados: índices promedio de biodegradabilidad de 0.014 durante el primer trimestre del 2005, y del orden de 0.15 a lo largo del año 2006, es decir, una gran parte del contenido de materia orgánica se encuentra en forma refractaria. Los valores de pH en ambos periodos oscilaron entre 7.7 y 8.6; los registros de alcalinidad tuvieron valores promedio alrededor de 10,000 mg/L; mientras que las concentraciones por sólidos suspendidos se ubicaron en el rango de 50-1200 mg/L con un promedio de 550 mg/L. Resultados de metales pesados solo se reportan para los meses de muestreo del año 2005, con concentraciones ligeramente superiores a los valores referidos en la Norma NOM-001-SEMARNAT-1996.

Wang *et al.* (2003) reportan arriba de 25 estudios llevados a cabo del año 1994 al 2002 en diversas partes del mundo, donde se caracterizaron lixiviados viejos o biológicamente tratados, teniéndose como resultados principales: índices de biodegradabilidad en el rango de 0-0.17, valores de pH en el rango de 6.8-9.0, rango de alcalinidad de 1,020-12,300 mg/L de CaCO₃. Comparando estos resultados con los obtenidos en el sitio de disposición final de Tuxtla Gutiérrez, hizo suponer que el lixiviado con el cual se trabajaría, es del denominado tipo III o mejor conocido como viejo, con un alto contenido de materiales recalcitrantes, y por consiguiente, bajos

valores de DBO y altos valores de DQO, además de un pH por arriba de la neutralidad.

Estado del arte en el tratamiento de lixiviados.

En general, de acuerdo con Giraldo (2001), las tecnologías disponibles en el tratamiento de lixiviados pueden dividirse en procesos anaerobios, aerobios, sistemas naturales, sistemas de membranas, sistemas avanzados de oxidación, lagunas de evaporación y recirculación. Los primeros dos sistemas son por naturaleza empleados para la remoción de materia orgánica. Los sistemas naturales, se emplean como etapas de depuración, cuando el lixiviado ya ha recibido un pretratamiento, o bien, se encuentra diluido. En el caso de los sistemas de membranas, estos han demostrado buenas eficiencias y ser más compactos en el tren de tratamiento; sin embargo, su costo y mantenimiento (Kurniawan *et al.* 2006) lo hacen poco atractivos para las condiciones de la Región. Ziyang y Youcai (2007) citan como ejemplo a la ósmosis inversa, tecnología muy desarrollada en los últimos años pero bastante cara para ser usada en la mayoría de los países en desarrollo debido a su alto consumo de energía, costos operacionales y contaminación severa en las membranas. Otros autores como Wiszniowsky *et al.* (2006) consideran que las tecnologías de membranas -como la ósmosis inversa- únicamente transfieren la contaminación y no solucionan el problema ambiental. Por lo que toca a los sistemas avanzados de oxidación, estos se han probado con eficiencias buenas cuando la

materia orgánica contenida en el lixiviado es poco biodegradable (Wang *et al.* 2003; Deng y Englehardt 2006; Primo *et al.* 2008), como la considerada en el presente trabajo de investigación –con índice de biodegradabilidad <0.2-.

Ahora bien, las dos últimas tecnologías -evaporación y recirculación- constituyen prácticamente los únicos sistemas que se utilizan en los rellenos sanitarios del territorio nacional. Son sistemas relativamente fáciles de operar, sin embargo, en el sistema de evaporación por lagunas se demandan superficies considerables, pudiendo presentarse serios problemas durante la época de lluvias debido a una sobreproducción en los lixiviados (Castillo *et al.* 2006). Asimismo, durante el proceso de evaporación sobre las plataformas de residuos, algunos contaminantes - compuestos orgánicos volátiles- se emiten a la atmósfera (Gray *et al.* 2005).

Con lo antes expuesto, puede observarse que prácticamente todas las tecnologías conocidas para el tratamiento de aguas residuales se han probado para el tratamiento de lixiviados de SDF de residuos sólidos, por lo que existe suficiente literatura técnica sobre las aplicaciones de las diferentes tecnologías para el tratamiento de estos líquidos. Sin embargo, la tratabilidad de ellos depende de su composición y características (Primo *et al.* 2008), lo que propicia que no exista un determinado tren de tratamiento que garantice eficiencias aceptables en la remoción de contaminantes para cualquier lixiviado.

En el ámbito internacional, dentro de los últimos trabajos innovadores con resultados muy favorables para el tratamiento de lixiviados, pueden citarse los siguientes: Gupta

y Singh (2007) reportan eficiencias de remoción del 82% como demanda química de oxígeno DQO, al usar camas filtrantes de basura estabilizada. Esta nueva modalidad de cama filtrante (biofiltro) tuvo sus inicios con Zhao *et al.* (2002) obteniendo eficiencias del 90% de materia orgánica medida como DQO. De igual manera, usando esta etapa pero con dos bioreactores en serie, Lei *et al.* (2007) reportan remociones del orden del 95% de DQO.

En lo relacionado específicamente a la tratabilidad de lixiviados viejos, los procesos avanzados de oxidación y otros fisicoquímicos han demostrado ser muy eficientes, tal y como lo manifiestan Primo *et al.* (2008) probando con un proceso integrado (Reacción Fenton – Ultrafiltración), donde se alcanzaron remociones del 80% de DQO. Por su parte Zhang *et al.* (2005), a través del proceso Fenton, reportaron eficiencias de remoción de DQO del orden del 60%. De igual manera, Deng (2007) probó la remoción de contaminación por materia orgánica medida como DQO usando un proceso de oxidación vía Fenton, reportando eficiencias arriba del 60%. Finalmente, Deng y Englehardt (2007) pronosticaron a la oxidación electroquímica como una tecnología promisorio y poderosa para el tratamiento de lixiviados. En el caso de procesos fisicoquímicos como el de coagulación-floculación, Aziz *et al.* (2007) reportaron remociones altas de sólidos suspendidos (95%) y de color (90%), y regulares en DQO (43%), con el uso de tres tipos de coagulantes: sulfato de aluminio, cloruro férrico y sulfato ferroso.

Por otra parte, el uso de reactores biológicos anaerobios aplicado al tratamiento de estos líquidos, se ha probando de manera combinada con otros sistemas, siempre

que los contaminantes de naturaleza orgánica sean en su mayoría biodegradables. Por ejemplo, Li *et al.* (2007a) experimentaron con un sistema de tratamiento compuesto por reactor UASB – reactor secuencial por lote – microfiltración – ósmosis inversa, alcanzándose una eficiencia global de remoción de DQO de 99.8%, de la cual la unidad UASB removió cerca del 95%. Asimismo, Li *et al.* (2007b) después de un proceso de electro-oxidación, comprobaron que los reactores UASB alcanzan a remover hasta un 90% de materia orgánica medida como DQO, con tiempos de retención hidráulico de 16 hrs.

A nivel nacional, a pesar de que los lixiviados son líquidos con alto poder de contaminación y que siempre se producirán en los lugares donde la basura sea dispuesta, aún son escasas las investigaciones acerca de su tratabilidad. Dentro de estas investigaciones podemos citar el tratamiento de lixiviados con carbón activado realizado por Méndez *et al.* (2002) en la ciudad de Mérida, Yucatán, con el que se obtuvieron eficiencias de remoción de materia orgánica del orden del 65%. De igual manera, Méndez *et al.* (2004) realizaron pruebas de tratabilidad fisicoquímica con cuatro tipos de coagulantes, obteniendo eficiencias bajas de remoción de materia orgánica, medida como DQO, con valores apenas del 47%. Por otro lado, Monje y Orta (2004) evaluaron la coagulación y ozonación como un proceso alternativo para la remoción y transformación de materia orgánica recalcitrante de lixiviados estabilizados provenientes de un relleno sanitario salino -relleno sanitario Bordo Poniente de la ciudad de México-. Con la coagulación con sulfato férrico removieron 67% de materia orgánica reportada como DQO y 96% de color. El porcentaje

remanente de DQO fue removido con ozono. De igual manera, Orta *et al.* (2006) experimentaron un co-tratamiento con lixiviados de este sitio, a través de pruebas de tratabilidad por dilución en el sistema de lagunas facultativas ubicadas en el lago de Texcoco, a menos de 2 Km de donde se generan los lixiviados, obteniéndose eficiencias de remoción de materia orgánica del 71% medida como DBO, incorporando un 10% de lixiviado por 90% de agua residual doméstica.

En el estado de Chiapas son escasos los estudios relacionados con el manejo de lixiviados. Por un lado puede citarse al Instituto de Historia Natural y Ecología (2004), quien realizó un diagnóstico acerca del manejo de la basura, sin tratar el fondo de la problemática de las emisiones líquidas. Por otro lado, se tiene al Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez que en colaboración con el laboratorio de monitoreo ambiental del Instituto de Historia Natural y Ecología, realizaron en los años 2005 y 2006 muestreos mensuales -3 en el año 2005 y 12 en 2006- para la caracterización de los lixiviados que se producen en el SDF de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez (Castañón *et al.* 2007).

Tratamiento de lixiviados en el territorio nacional.

Hasta el año 2006, en el territorio nacional existían alrededor de 104 rellenos sanitarios, para el 2008 la SEMARNAT registra 262. Sin embargo la mayoría cumple parcialmente con la normatividad ya que solo el 34 % del total cuentan con laguna de evaporación (INEGI 2010; Rojas 2009). En el resto, los lixiviados escurren libremente pudiendo contaminar cuerpos de agua de los alrededores. Por ejemplo,

en el relleno sanitario de Culiacán, Sinaloa, los líquidos fluyen hasta alcanzar el arroyo “La Loma” afluente del río “Humaya”. Otro ejemplo se tiene con el SDF de la ciudad de Chapala, Jalisco, de donde escurren los lixiviados hacia un riachuelo que llega a la Presa San Nicolás de Ibarra, localizado a 2 Km del sitio, y cuya agua es utilizada para regar sembradíos de maíz, jitomate, chícharos y ejotes, entre otros cultivos. Problemas similares se tienen con los rellenos sanitarios de Tlaquepaque y Tonalá en el estado de Jalisco e Islas Mujeres en Quintana Roo (Rojas 2006).

Dentro de los rellenos sanitarios que cuentan con laguna para la evaporación de los lixiviados y recirculación de los mismos a estratos de basura y plataformas de celdas, se tienen al de las ciudades de Mérida, Durango, Nuevo Laredo, Puebla, León, Aguascalientes, Monterrey, Distrito Federal y del estado de México -Tlalnepantla, Bordo Poniente, Tecamac, entre los principales-. La acción de utilizar la evaporación y recirculación de los lixiviados como sistema de tratamiento se encuentra en discusión dada la generación de aerosoles y de otros compuestos peligrosos con la subsecuente exposición de los trabajadores, además de otros impactos negativos tales como posibles daños a la vegetación (Gray *et al*, 2005). Por ello es necesario proporcionar tratamientos adecuados a los lixiviados, como los utilizados en las aguas residuales convencionales -sistemas biológicos o fisicoquímicos-.

Del total de rellenos sanitarios existentes en el País, únicamente los de Tlalnepantla - Estado de México- y de Bordo Poniente -Distrito Federal- cuentan además de lagunas de evaporación de lixiviados y sistemas de recirculación, con otros sistemas de tratamiento. El primero, además de disponer de una laguna de evaporación de

5000 m³, trata los lixiviados *in situ* mediante un sistema fisicoquímico con zeolitas, cuenta con filtros rociadores y filtros percoladores, el efluente cumple con la normatividad mexicana para riego agrícola; el segundo, utiliza un proceso fisicoquímico para tratar los lixiviados maduros que se producen en la zona conocida como primera etapa del relleno que comprende una superficie de 70 Ha. La planta opera con un gasto de 2-3 L/seg tratando alrededor de 25 m³/día, con concentraciones promedio en el influente en DBO₅ y DQO de 675 y 3500 mg/L, respectivamente -resultados del año 2005 (comunicación personal)- con un índice de biodegradabilidad de 0.19. El agua tratada es utilizada para el riego de caminos de la 4ta. Etapa del relleno sanitario, dando cumplimiento con la NOM-001-SEMARNAT-1996, y los lodos producidos -3-4 m³/día- una vez pasados por un equipo de centrifugación, son dispuestos en los frentes de trabajo del relleno. En el proceso se emplean como coagulantes cloruro férrico y sulfato de aluminio. En suma, hasta el año 2010

Normatividad.

La normatividad existente para el manejo de los RSU se resume en los siguientes puntos.

El artículo 115 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos otorga el poder a los municipios para manejar de forma autónoma sus residuos sólidos urbanos.

Por su parte, en la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) en su Capítulo IV “Prevención y Control de Contaminación del Suelo” se establecen los siguientes artículos al respecto:

Art. 134. Prevención y control de la contaminación del suelo por residuos.

Art. 135. Ordenación urbana, servicio de limpia y sitios de disposición final.

Art. 137. Autorización del funcionamiento de sistemas de recolección, transporte, tratamiento y disposición final de los residuos sólidos urbanos (RSU) y de manejo especial (RSM).

Art. 139. Contaminación por lixiviados.

Art. 140. Disposición de residuos de lenta degradación.

Mientras que la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) en su artículo 10 estipula que los municipios tienen a su cargo la Gestión Integral de los RSU y RME. Esta Ley dentro del artículo 5 define a esta actividad como las acciones que desarrolla la autoridad municipal para manejar y gestionar adecuadamente los RSU y RME de su comunidad. De igual manera, en dicho artículo el Manejo Integral de los Residuos es concebido como la parte técnica de la gestión integral e incluye a todos los aspectos relacionados con los RSU y RME.

En suma, la LGPGIR reglamenta las disposiciones de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos en lo que se refiere a la protección al ambiente, en materia de prevención y gestión de los residuos, y establece bases para: principios

de valorización, responsabilidad compartida manejo integral, criterios de gestión integral, mecanismos de coordinación entre entidades, mercado de subproductos, participación de la sociedad, creación de sistemas de información referentes a gestión de RSU y RME, prevención de la contaminación de sitios, fortalecimiento de la innovación tecnológica, establecimiento de medidas de control y seguridad, entre otras (Guía para la interpretación de la NOM-083-SEMARNAT-2003).

Ahora bien, la actividad de disposición final, etapa donde se generan los dos principales sub productos de los RSU y RME -biogás y lixiviados-, se encuentra regulada por la Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003 la cual establece las “Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial”. Esta norma fue publicada el 20 de Octubre de 2004 y entró en vigor a partir del 19 de Diciembre del mismo año.

Por otro lado, también existen Normas Mexicanas cuyo objetivo es el de estandarizar procedimientos tales como: NMX-AA-15-1985 Muestreo – Método de cuarteo, NMX-AA-19-1985 Determinación del peso volumétrico “*in situ*”, NMX-AA-22-1985 Selección y cuantificación de subproductos, NMX-AA-61-1985 Determinación de la generación, entre las principales.

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Objetivo General

Evaluar un sistema de tratamiento combinado (fisicoquímico – biológico anaerobio), para la remoción de materia orgánica -DQO- en lixiviados provenientes del Relleno Sanitario de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez.

Objetivos específicos

- Caracterizar los lixiviados que se producen en la zona clausurada del Relleno Sanitario de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez.
- Con la aplicación de un tratamiento fisicoquímico (Coagulación-Fenton) incrementar el índice de biodegradabilidad en los lixiviados.
- Del lixiviado pretratado, eliminar la carga orgánica remanente a través de un reactor biológico anaerobio.

Hipótesis

- Si se realiza un proceso combinado de tratamiento (fisicoquímico-biológico), los lixiviados se depuran y se cumple con la norma (NOM-001-SEMARNAT-1996).

- Después de un proceso avanzado de oxidación, se incrementa el índice de biodegradabilidad en lixiviados maduros.
- Con un reactor biológico anaerobio, se remueve cuando menos el 50% de la carga orgánica del lixiviado pretratado.

MÉTODOS

Área de Estudio

Localización

El Relleno Sanitario se encuentra a aproximadamente 15 Km en línea recta en dirección suroeste de la mancha urbana de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez y a 2.4 Km en dirección suroeste del ejido Emiliano Zapata, municipio de Tuxtla Gutiérrez, que constituye el poblado más cercano (figura 1).

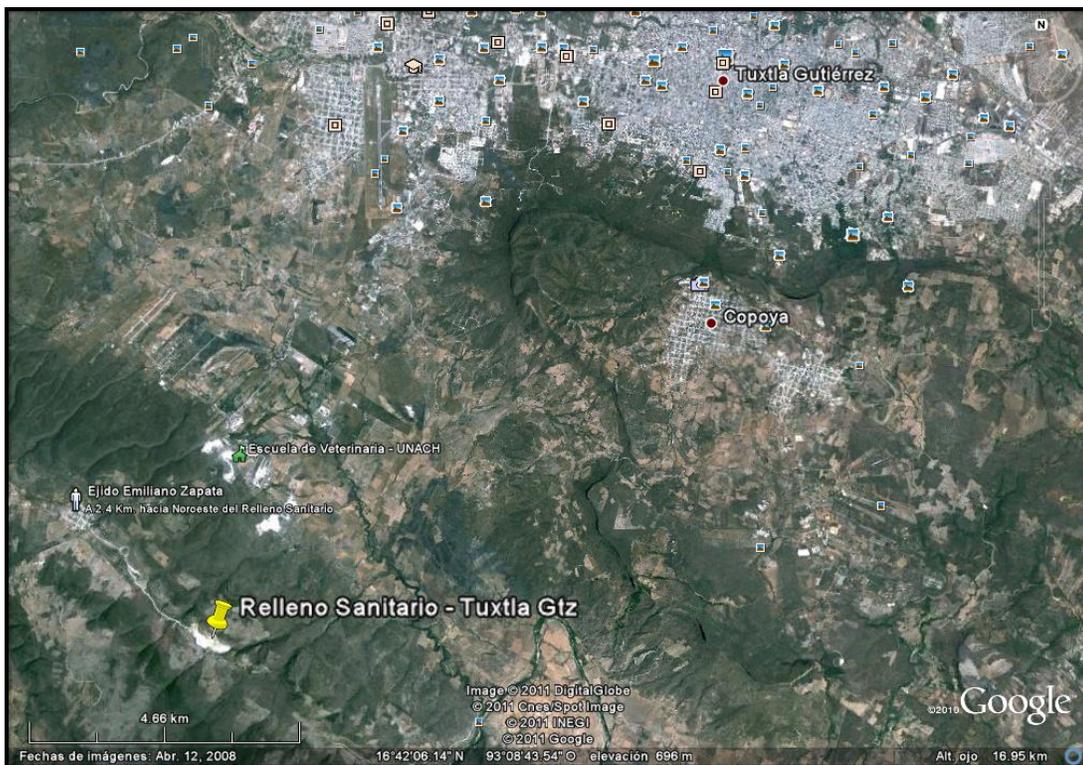


Figura 1. Ubicación del Relleno Sanitario de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez.

El SDF se ubica dentro del predio denominado “San Francisco Tucutzano”, propiedad del municipio de Tuxtla Gutiérrez con una superficie total de 180 Ha. La ubicación geográfica del lugar de estudio, considerando su centro, es de 16° 39' 0.819 de Latitud Norte y 92° 12' 0.85 de Longitud Oeste, con una altitud media de 906 msnm. El antiguo acceso al lugar atravesaba calles del poblado Emiliano Zapata, ahora, con el inicio de la operación del SDF como Relleno Sanitario, se abrió un camino de 5 Km que evita el paso de los vehículos recolectores por el poblado.

Clima.

En las cercanías del sitio de disposición final de Tuxtla Gutiérrez, se localizan cuatro estaciones climatológicas, la 07-095 Tuxtla Gutiérrez (528 msnm), la 07-042 Ixtapa (1020 msnm), la 07-014 Boquerón (480 msnm) y la 07-070 Puente Colgante (418 msnm). De estas cuatro, se tomó la información de la de Tuxtla Gutiérrez. Según el sistema de clasificación de climas de Copen modificado por García (1988), el clima de la zona es cálido subhúmedo con una temperatura y precipitación promedio anual de 24.5° C y 880mm, respectivamente, con lluvias en verano y lluvias invernales menores al 5 % de la precipitación total.

Fisiografía.

Provincias Fisiográficas

La morfología del Estado de Chiapas está ligada a su evolución geológica, siendo notables las alineaciones de valles y sierras que corresponden con la orientación de fallas y pliegues. En general corresponde a un relieve joven y accidentado caracterizado por llanuras, sierras y altiplanos. Raisz (1959), estableció las provincias fisiográficas de México, definiendo para la región sureste la provincia de las Tierras Altas de Chiapas, clasificación que, con algunas modificaciones, es la más aceptada. Las Tierras Altas de Chiapas se dividen, de sur a norte, en las siguientes subprovincias: Planicie Costera del Pacífico, Sierra Madre de Chiapas, Depresión Central, Mesetas Central o Altiplanicie o Altos de Chiapas, Montañas del Norte, también conocidas como Sierras Plegadas o Sierras Frontales y por último se define la Planicie Costera del Golfo (Butrón- Silva, 1987). El sitio de disposición final de Tuxtla Gutiérrez se ubica en la Depresión Central, muy cerca del límite con la subprovincia de la Meseta Central.

La Depresión Central corresponde a una depresión caracterizada por una topografía baja con algunas elevaciones, aflorando en su porción central, rocas cenozoicas, más suaves y menos resistentes a la erosión. Esto ha permitido que con el transcurso del tiempo, el río Grijalva moldeara el valle y aplanado a la depresión en su mayor parte. Las corrientes tributarias del Grijalva han moldeado los cerros y mesetas ubicadas dentro de la depresión, que corresponden a afloramientos de calizas, más resistentes a la erosión, como se observa al Sur de Tuxtla Gutiérrez,

donde se localiza la Meseta de Copoya, y en algunos cerros aislados, que ejemplifican la erosión diferencial muy característica en toda la región. La Meseta Central en contraste, presenta una topografía accidentada compuesta por una serie de cerros, mesetas y depresiones orientadas al NW-SE, flexionadas ligeramente hacia el E en su extremo NE. Sus elevaciones varían entre los 500 y 600 msnm en promedio, donde sus principales elevaciones corresponden a afloramientos de caliza, más resistentes a la erosión. En algunos lugares la erosión ha sido más intensa, formando valles y mesetas.

Hidrología

Las áreas de estudio se encuentran en la Región Hidrológica No 30 denominada Grijalva–Usumacinta, que pertenece a la vertiente del Golfo de México. A su vez, queda inscrita dentro de la Cuenca Hidrológica Río Grijalva – Tuxtla Gutiérrez e incluye dos subcuencas: la subcuenca del Río Suchiapa y la Subcuenca de Tuxtla Gutiérrez (Nájera *et al.* 2007).

Geología local

La Formación Angostura o Macuspana está expuesta en las inmediaciones de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, extendiéndose hacia el oriente de la ciudad. Consiste de calizas de textura gruesa (wackestone y packestone), con evidencias de recristalización parcial. Presenta estratificación media y ligeramente delgada (de 50 a 15 cm de espesor). Su contacto inferior es discordante con el Grupo Sierra Madre y

el Superior es concordante con la Formación Soyaló del Paleoceno (Álvarez -Mena, 1975). Esta Formación cambia lateralmente hacia el oeste a una secuencia terrígena constituida por una alternancia de conglomerados, areniscas, lutitas y calizas arcillosas que constituyen a la Formación Ocozocuautla (Gutiérrez-Gil, 1956). Esta unidad aflora hacia el occidente de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez y tiene sus mejores exposiciones en los alrededores del poblado de Ocozocuautla.

Las rocas aflorantes en el SDF, corresponden a intercalaciones de arenisca con limonitas, lutitas y calizas arcillosas (figura 2). Dentro de este paquete, las areniscas son las que predominan en la porción norte del relleno y las lutitas, en el extremo sur. La granulometría es variable, desde las areniscas de grano grueso hasta las areniscas de granos finos, cementados o simplemente compactados, en estratos de espesor variable, desde los 110 cm hasta los 3 o 4 cm. Las limonitas y lutitas por su parte, se presentan de manera esporádica en la parte norte, bien compactadas e incluso cementadas, en estratos delgados a gruesos (caso último de las limonitas) (Nájera *et al.* 2007).



Figura 2. Acercamiento del afloramiento de areniscas y limonitas (antiguo acceso al SDF).

Una vez que se ingresa al SDF proveniente de Emiliano Zapata (anterior acceso), se encuentra a mano izquierda un cerro constituido por areniscas tanto de grano grueso como fino intercalados con algunos estratos de limonitas de hasta 1 metro de espesor, y de lutitas en color café claro fuertemente cementadas (figura 3) (Nájera *et al.* 2007).



Figura 3. Subyaciendo a las areniscas, limonitas en estratos de hasta 1 m de espesor.

Flora

De las 180 hectáreas que integran la superficie total del terreno, aproximadamente 12 hectáreas se encuentran cubiertas con los desechos sólidos o basura y el restante está ocupado con sabanas y elementos de selva baja caducifolia mezclados con especies ruderales.

Las partes más altas de los cerros cercanos al sitio de estudio se encuentran dominados por sabanas inducidas, en las que predominan especies arbóreas como el nanche (*Brysonima crassifolia*), brasil (*Haematoxylon brasileto*) y camarón (*Alvaradoa amorphoides*), arbustivas como el izcanal (*Acacia cornígera*) y el juquipoté (*Hyptis tomentosa*), y herbáceas como el zacate colorado (*Heteropogon contortus*), la peludilla (*Turnera difusa*) y la pata de gallo (*Cynodon dactylon*). En las

partes medias de los cerros las sabanas se mezclan con algunos elementos de selva baja caducifolia, con especies arbóreas como el cuchunuc (*Gliricidia sepium*), palo mulato (*Bursera simaruba*), cuaulote (*Guazuma ulmifolia*), y quebracho (*Acacia pennatula*), arbustivas como el candox (*Tacoma stans*), el izcanal (*Acacia cornígera*), y el zanate (*Trixis alata*), y herbáceas como la hierba del chivo (*Ruellia inundata*), la jaragua (*Hyparrhenia rufa*) y la curarina (*Cissampelos pareira*), entre otras. En las partes más bajas se encuentran asociados elementos diversos de selva baja caducifolia, típicos de áreas perturbadas, con especies como el zanate (*Trixis alata*), la sosa (*Solanum verbascifolium*), y la hierba del chivo (*Ruellia inundata*), entre otras. Sobre la parte sur del predio existen acahuales donde predominan herbáceas y arbustos pequeños, principalmente compuestas por las mismas especies de las partes medias y bajas antes referidas, en las que a veces se encuentran pequeños mosaicos de cultivos de maíz (*Zea mays*) (Nájera *et al.* 2007).

Fauna

Las especies de fauna que existen en el predio y su entorno inmediato se limitan a algunos ejemplares menores de reptiles como la lagartija (*Anolis dumi*) y la bejuquilla verde (*Oxibelis fulgidus*), aves como la tortolita común (*Columbina inca*), el pijuy (*Crotophaga sulcirostris*), la garza garrapatera (*Bubulcus ibis*), zopilotes negros (*Coragyps astratus*), mamíferos como la zorra gris (*Urocyon cineroargenteus*), el conejo castellano (*Sylvilagus floridanus*), el zorrillo listado (*Mephitis macroura*), y el tlacuache (*Didelphys marsupialis*), entre otros.

Volumen de basura dispuesta y manejo de biogás y lixiviados en el SDF.

El SDF inició operaciones en el año de 1995 y de acuerdo con Nájera *et al.* (2007), hasta junio de ese año, en el lugar se habían dispuesto alrededor de 1, 847,215 ton, ocupando un volumen del orden de los 3, 379,000 m³ durante sus años de servicio. Actualmente en él se disponen alrededor de 530 ton en un día normal de operación (H. Ayuntamiento de Tuxtla Gutiérrez, 2008). De las 180 Ha de superficie con que cuenta, en 12 de ellas se ha dispuesto la basura de la ciudad de los últimos 13 años. Las 12 ha se encuentran impactadas, en gran parte por no contarse con sistema de impermeabilización en la base de las mismas. De acuerdo con estudios geofísicos, los espesores de basura en esta superficie van desde los 10 hasta los 30 m (Nájera *et al.* 2007).

Desde el inicio de sus operaciones, el SDF se caracterizó por no operar conforme a los lineamientos que señala la Norma NOM-083-SEMARNAT-2003. Es hasta el año 2005, cuando el Ayuntamiento contrata los servicios de una empresa para llevar a cabo la clausura de toda el área impactada, comienzan a construirse pozos de venteo de biogás, sin embargo, de acuerdo a lo observado en campo, no han sido bien contruidos ni a la profundidad debida, por lo que puede asumirse que el control existente sobre este subproducto es aún bajo disipándolo a la atmósfera sin ser quemado y mucho menos aprovechado.

De igual manera, del total de lixiviados producidos, hasta el año 2005 la parte que se desplazaba hacia los pies de talud de las grandes masas de basura acumulada,

escurrían libremente hasta llegar a la cañada -ubicada al lado este del predio- y mezclarse metros abajo con el arroyo "Pacul". A partir del proceso de clausura, entre los años 2005 y 2006 se construyó un sistema de captación consistente en trincheras impermeabilizadas y drenes interceptores al pie de los taludes, para la captación y conducción de lixiviados por gravedad. Este sistema se conectó a tres cárcamos de bombeo con dimensiones de 3 m de largo, 2 de ancho y 2 de profundidad, construidos también en esos años a base de concreto armado y con tapa de registro, para la extracción de lixiviados y su posterior recirculación a las plataformas de residuos a través de regados superficiales. De igual manera, se construyó una laguna de evaporación con una capacidad para alojar alrededor de 1500 m³ de lixiviados.

Como era de esperarse, la eficiencia del sistema de captación y recirculación bajo estas condiciones no fue la mejor. Aún con estas limitaciones, lo importante en esos momentos era eliminar los problemas de escurrimiento lateral de lixiviados, teniendo en cuenta que la eliminación del problema de percolación vertical hacia el subsuelo - y probablemente hacia el acuífero- implicaría un costo sumamente elevado y difícil de llevar a la práctica, considerando la remoción de los residuos sólidos y posterior impermeabilización de la base de todo el terreno impactado, para luego regresar nuevamente las toneladas de residuos -tarea prácticamente imposible e incosteable para el Municipio-.

Ante este panorama, una de las pocas alternativas para mitigar en parte el impacto por la generación de lixiviados fue la construcción de dichas trincheras en conjunto

con los cárcamos de bombeo. De esta manera, es de esperarse que únicamente una fracción del lixiviado que en el sitio se produce sea colectada y parcialmente “tratada” a través de su posible infiltración en las capas de residuos; el resto, no puede ser captado y por consiguiente, almacenado ni tratado. Sólo para la temporada de estiaje, de los cárcamos de bombeo se extraen diariamente para recirculación de 10-15 m³ de lixiviados, y para la época de lluvias, de 40-50 m³.

Realmente, el SDF de RSU y de ME de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez operó por muchos años como un lugar no controlado, distando mucho de las especificaciones que establece la Norma NOM-083-SEMARNAT-2003. Ya para los últimos años -2006 y 2007-, operó como un “entierro sanitario” en el cual diariamente la basura depositada en el frente de trabajo, era distribuida y compactada con maquinaria pesada, cubriéndose por lo regular diariamente. Es a partir del inicio del segundo trimestre del año 2008 que opera como Relleno Sanitario.

Caracterización de los lixiviados.

Para su análisis, los lixiviados fueron colectados de los únicos tres cárcamos de la zona clausurada (12 Ha) del relleno sanitario de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez (figura 4) en el año 2008 y comparados con los analizados en el año 2006 por Cisneros *et al* (2007). Las muestras fueron refrigeradas a 4°C. En las determinaciones analíticas, la DBO₅ se llevó a cabo mediante la cuantificación de la diferencia entre la concentración del oxígeno disuelto inicial y la concentración después de cinco días de incubación a 20±1°C. La DQO fue cuantificada utilizando el micrométodo de

reflujo cerrado, digestando la muestra a 150 °C por 2 h. La muestra fue leída en un espectrofotómetro HACH DR-5000 a 600 nm y las lecturas de absorbancia transformadas a mg/L de DQO a través de la curva de calibración construida (Anexo 1). La alcalinidad se determinó empleando el método volumétrico, titulando con ácido sulfúrico 0.02 N. En la determinación de metales pesados se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca VARIAN modelo Spectr-AA 220 bajo la técnica de flama. Estos análisis fueron desarrollados siguiendo las normas mexicanas y los métodos normalizados (APHA, 1995), adaptadas a las particularidades de los lixiviados. El carbono orgánico total se determinó utilizando un analizador de carbono orgánico total (TOC-V_{CSH/CSN}, Shimadzu Co.).

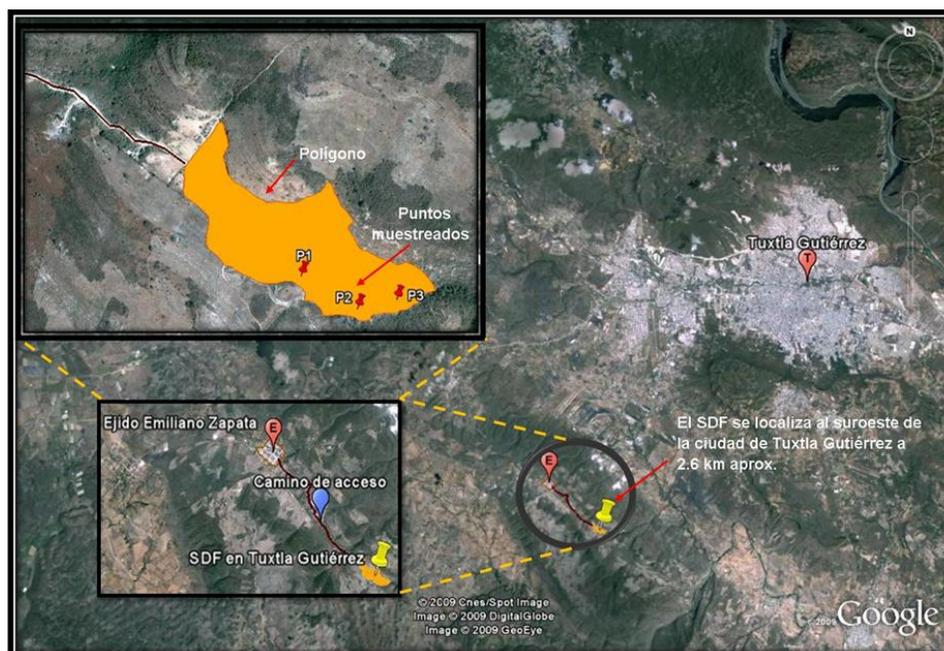


Figura 4. Ubicación de los puntos de muestreo en la zona clausurada del Relleno Sanitario de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez.

Los parámetros considerados y el tiempo de muestreo para la caracterización del lixiviado se muestran en el cuadro 1.

Cuadro 1. Parámetros considerados y tiempo de muestreo en la caracterización del lixiviado.

Parámetros	Norma o método de referencia	Tiempo de muestreo (2008)							
		May	Jun.	Jul.	Ago.	Sep.	Oct.	Nov.	Dic.
pH	NMX-AA-008-SCFI-2000	x	x	x	x	x	x	x	x
Alcalinidad	NMX-AA-036-SCFI-2001	x	x	x	x	x	x	x	x
SST	NMX-AA-034-SCFI-2001	x	x	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DBO	NMX-AA-028-SCFI-2001	x	x	x	x	x	x	x	x
DQO	NMX-AA-030-SCFI-2001	x	x	x	x	x	x	x	x
COT	APHA-AWWA-WPCF Métodos Normalizados parte 5310	x	x	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Metales (Fe, Ni, Pb, Zn, Cu, Cr y Mn).	NMX-AA-051-SCFI-2001	x	x	nd	nd	nd	nd	nd	nd

SST: Sólidos suspendidos totales; COT: Carbono orgánico total; nd: no determinado.

Tratamiento fisicoquímico (Coagulación – Fenton).

Una vez caracterizado y establecido el tipo de lixiviado, se aplicó una combinación de procesos fisicoquímicos (coagulación-floculación con Fenton), seguido de un reactor anaerobio de flujo ascendente. A continuación se describe el tren de tratamiento.

- ✍ **Primera etapa.** En la primera etapa se efectuó un proceso de coagulación probando con dos coagulantes diferentes.
- ✍ Los ensayos de coagulación y floculación fueron llevados a cabo en un equipo de prueba de jarras JARTESTER marca PHIPPS AND BIRD PB-700, adaptándose 6 vasos de precipitado de 150 mL cuyo contenido fue agitado con turbinas tipo

Rushton (dimensiones de paletas de 18.5 mm x 43.5 mm). Antes de iniciar las pruebas, las muestras fueron llevadas a temperatura ambiente, agitadas y filtradas para remover cualquier sólido grueso presente. El volumen de muestra por vaso fue de 100 mL.

El cloruro férrico (FeCl_3) y el sulfato ferroso (FeSO_4), ambos grado reactivo analítico utilizados como agentes coagulantes, fueron adquiridos de la marca Fermont. Las concentraciones evaluadas de ambos coagulantes (2.2, 2.6 y 2.8 g/L) fueron establecidas después de realizar pruebas preliminares partiendo de las condiciones encontradas por Monje y Orta (2004). Los valores de pH de reacción fueron de 4, 5 y 6. Así, los ensayos realizados siguieron el modelo de un diseño factorial $2 \times 3 \times 3$, dando un total de 18 tratamientos diferentes (cuadro 2). De cada tratamiento se realizaron 10 repeticiones, en total 180 réplicas.

Cuadro 2. Diseño factorial para el proceso de coagulación-floculación.

Dosis	Coagulantes					
	FeCl_3			FeSO_4		
	pH 4	pH 5	pH 6	pH 4	pH 5	pH 6
2.2 g/L	T ₁	T ₄	T ₇	T ₁₀	T ₁₃	T ₁₆
2.6 g/L	T ₂	T ₅	T ₈	T ₁₁	T ₁₄	T ₁₇
2.8 g/L	T ₃	T ₆	T ₉	T ₁₂	T ₁₅	T ₁₈

T = Tratamiento.

- ✍ Para el establecimiento del tiempo y velocidad de mezcla rápida, se consideraron 80 segundos y 250 rpm, respectivamente, valores cercanos a los manejados por Castillo *et al.* (2006). En el periodo de mezcla lenta, se fijó un tiempo de 10 minutos y 30 rpm para favorecer la agregación de flóculos (Orta y Monje 2006). Enseguida, las muestras se dejaron sedimentar por espacio de 30-45 min.
- ✍ Pasado este período, alrededor de 10 mL de muestra fueron tomados 2 cm por debajo del nivel del sobrenadante. A estas alícuotas de lixiviados se les determinó la concentración final de carga orgánica medida como demanda química de oxígeno (DQO). De igual manera, se determinaron las lecturas iniciales de DQO en las muestras de lixiviados, cuya concentración se encontró en el orden de los 2400 ± 100 mg/L. Todas las repeticiones fueron ajustadas a estos valores.
- ✍ La eficiencia de remoción en el parámetro DQO fue obtenido usando la ecuación (1), donde C_i y C_f representan la concentración inicial y final de la DQO en mg/L, respectivamente.

$$\% \text{Remoción} = [(C_i - C_f)/C_i] \times 100, \quad (1)$$

- ✍ Cabe señalar que las 180 réplicas se corrieron con muestras de 100 mL. Así, el efluente pre-tratado derivado del tratamiento más eficiente, se sometió en una segunda etapa a la reacción Fenton, tal y como se describe a continuación:
- ✍ **Segunda etapa.** El efluente pre-tratado se sometió a un proceso avanzado de oxidación (Fenton), y se llevó a cabo de la siguiente manera:

- ✍ Al igual que en el primer proceso, los ensayos fueron realizados en un equipo de prueba de jarras JARTESTER marca PHIPPS AND BIRD PB-700, adaptándose 6 vasos de precipitado de 150 mL cuyo contenido fue agitado con turbinas tipo Rushton (dimensiones de paletas de 18.5 mm x 43.5 mm). Antes de iniciar las pruebas, las muestras fueron llevadas a temperatura ambiente. El volumen de muestra por vaso fue de 100 mL.
- ✍ Pruebas preliminares con el sistema Fenton permitieron identificar que los mejores niveles de remoción se logran con valores de pH entre 2.5 y 3.5 en el medio de reacción. Ante esto, todas las pruebas siguientes fueron corridas a pH 2.5, 3.0 y 3.5. Para ajustar el pH se utilizó ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 10%.
- ✍ En el caso de los reactivos de Fenton, se probaron diferentes relaciones másicas entre el agente oxidante y el catalizador (H_2O_2/Fe^{++}) desde 1 hasta 3, dejando como valor fijo la dosis de catalizador (0.4342 g/L Fe^{2+}). De esta manera, para establecer las condiciones más adecuadas en la remoción de materia orgánica y considerando como factores al agente oxidante y al pH, se corrieron los experimentos con 3 niveles, de tal forma de partir de un diseño factorial 3^2 (Cuadro 3). De cada tratamiento se realizaron 10 repeticiones, en total 90 réplicas.

Cuadro 3. Diseño factorial 3^2 para el proceso Fenton (H_2O_2 / Fe^{++}).

Variables	pH			
	Niveles	2.5	3.0	3.5
H_2O_2 (mg/L)	300	T ₁	T ₄	T ₇
	550	T ₂	T ₅	T ₈
	800	T ₃	T ₆	T ₉

T = Tratamiento.

- ✍ Para el desarrollo de los ensayos de oxidación, el equipo de prueba de jarras se ajustó a una velocidad de agitación de 135 rpm por espacio de 60 minutos. El tiempo fue establecido de acuerdo a la cinética de degradación observada en ensayos preliminares (Anexo 2).
- ✍ Pasado este tiempo, el pH de la solución fue llevado a valores de 7 a 8 con hidróxido de sodio (NaOH) 2 M para favorecer el proceso de floculación, el cual se llevó a cabo por espacio de 20 minutos a 20 rpm.
- ✍ Los flóculos formados fueron separados por 1 hr. en una probeta.
- ✍ Después de este tiempo, alrededor de 20 ml de muestra fueron tomados 2 cm por debajo del nivel del sobrenadante, y calentados en un baño de agua por 30 minutos a 50°C para remover cualquier H_2O_2 residual de la solución (Deng 2007).
- ✍ Una vez que la muestra alcanzó la temperatura ambiente, la eficiencia de remoción se determinó con la DQO usando la ecuación (1).

✍ Finalmente, los datos generados en ambas etapas teniendo como variable respuesta la DQO, se analizaron a través de un análisis de varianza de 2 vías utilizando el paquete estadístico JMP 5.1.

Depuración del lixiviado pretratado a través de un reactor biológico anaerobio.

Preparación del bioreactor.

✍ Consistió en un reactor anaerobio de flujo ascendente de geometría rectangular con 16cm^2 de área superficial, un colector de gases en la parte superior y una tolva en la parte inferior (figura 5). Se construyó en acrílico a escala laboratorio, teniendo como cama filtrante materiales plásticos de desecho encontrados en los mismos basureros y de alta resistencia al desgaste y la corrosión (polietileno tereftalato). El PET fue cortado, lijado y doblado en pequeñas láminas con 2 ó 3 dobleces a manera de favorecer la mayor área superficial y menor volumen por viruta. Así, el área superficial promedio por viruta fue de 6.8cm^2 ocupando un volumen de 0.8cm^3 con una densidad de área del lecho empacado de $850\text{ m}^2/\text{m}^3$.

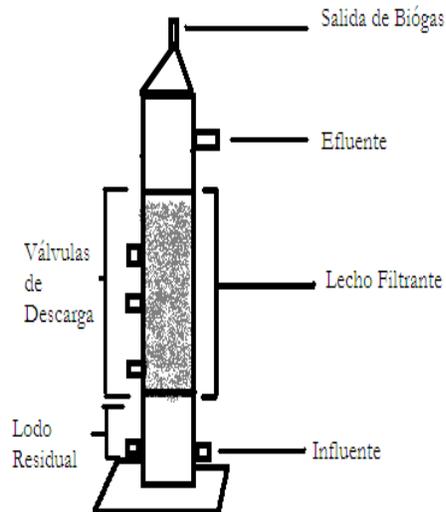


Figura 5. Filtro Anaerobio de Flujo Ascendente (RAFA)

- ✍ La altura del bioreactor fue de 1 m dividido en tres compartimentos: zona del influente y desalojo de lodos (0.1 m), zona del lecho de empaque (0.75 m) y zona del efluente o clarificada (0.15 m).
- ✍ La columna del bioreactor fue forrada con unisel para procurar mantener temperaturas constantes o con descensos mínimos además de disminuir el paso de la luz.

Preparación del lixiviado pretratado.

- ✍ Considerando que el lixiviado pretratado podía contener peróxido residual, decidió eliminarse cualquier traza colocando el lixiviado a baño maría por espacio de 30 minutos a 50°C (Deng 2007). Al final, se determinó el peróxido residual de acuerdo con la metodología señalada en el Anexo 3.

- ✍ Una vez realizado lo anterior, el lixiviado fue homogenizado a fin de tomar alícuotas representativas para su caracterización inicial.
- ✍ El influente presentó un déficit de fósforo, por lo que para favorecer la relación DQO:N:P recomendada (Rittmann & McCarty, 2001), se agregó fosfato de sodio monobásico.
- ✍ De igual manera, fue necesario ajustar ligeramente el pH con ácido sulfúrico para favorecer la actividad biológica de los grupos metanogénicos (6.5-7.5).

Arranque y monitoreo del proceso biológico.

- ✍ El reactor fue inoculado a un 30% de su capacidad con lodos anaerobios en fase metanogénica. El inóculo provino de un biodigestor anaerobio en fase metanogénica que utilizó como sustrato excremento de ganado vacuno.
- ✍ Para evaluar la eficiencia de remoción de materia orgánica medida como DQO, se probaron dos tiempos de retención hidráulico (1 y 2 días).
- ✍ El líquido fue alimentado al reactor a través de una válvula de control por el fondo del mismo, lo que permitió una biodegradación anaerobia mientras ascendía a través de las diferentes capas del polímero empacado con lodo digerido.
- ✍ El biogás, producido durante la metanogénesis, fue conducido a un colector de gas. El efluente tratado, se colectó por la parte superior y de él se tomaron muestras para su posterior análisis.
- ✍ Para favorecer el desarrollo y aclimatación de biopelículas en el lecho filtrante, el proceso inició haciendo circular agua residual doméstica, posteriormente,

continuó alimentándose este tipo de agua pero mezclada con lixiviado pretratado en proporciones cada vez mayores, hasta representar el lixiviado pretratado el 100% de la alimentación. Las proporciones y tiempos establecidos se muestran en el cuadro 4.

Cuadro 4. Proporciones y tiempos de los influentes alimentados al bioreactor.

Etapa	Periodo	Tipo de agua	
		Agua residual doméstica	Lixiviado pretratado
1	4 semanas	100%	---
2	6 semanas	75%	25%
3	8 semanas	50%	50%
4	6 semanas	25%	75%
5	---	---	100%

- ✍ La eficiencia del reactor biológico fue evaluada con la DQO, y el control del mismo con el monitoreo de los parámetros de pH, alcalinidad alfa, relación alimento/microorganismo (A/M), sólidos suspendidos volátiles (SSV) y DQO, siguiendo las metodologías establecidas en las Normas Oficiales Mexicanas y en los Métodos Normalizados. En promedio se tomaron 2 muestras por semana.
- ✍ Finalmente, en el anexo 4 se muestra el plano “Diagrama de Tubería e Instrumentación” para el tren de tratamiento ensayado.

RESULTADOS.

Caracterización de lixiviados.

Los resultados de caracterización de lixiviados de la zona clausurada del Relleno Sanitario de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México, se muestran en el cuadro 5, del cual destacan los valores de materia orgánica registrados, con promedios en DQO y DBO de 21,424 y 3,434 mg/L, así como 6,178 y 927 mg/L para los años 2006 y 2008, respectivamente. La relación de estos parámetros define el Índice de Biodegradabilidad (IB) y como consecuencia, el tipo de lixiviado. De acuerdo con los valores observados (IB de 0.14 a 0.16), se trató de un lixiviado tipo III, también conocido como maduro o estabilizado. De igual manera, se presentan los resultados de otros parámetros de importancia para la definición de la edad del lixiviado, como son el pH y la alcalinidad. Para el caso del primero, las lecturas fueron superiores a la neutralidad, algo típico en lixiviados maduros, así como concentraciones superiores a los 1000 mg/L, en el caso del segundo.

Finalmente, en el cuadro también se presentan los resultados obtenidos para los metales pesados analizados, de donde destacan las concentraciones elevadas de hierro, teniendo en cuenta que la ciudad de Tuxtla Gutiérrez no se caracteriza por ser una ciudad industrializada.

Cuadro 5. Características de los lixiviados del área clausurada del relleno sanitario de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas.

Parámetros	2006*				2008			
	Concentración (mg/L)			Desv.	Concentración (mg/L)			Desv.
	Prom.	Mín.	Máx.	est.	Prom.	Mín.	Máx.	est.
pH	8.022	7.7	8.42	0.192	8.556	8.37	8.83	0.173
DQO	21424	7906	36922	9828	6178	4658	7102	903
DBO	3434	254	10832	3612	927	103.5	1301	358
IB	0.16	0.010	0.470	0.183	0.146	0.02	0.19	0.053
Alcalinidad	10011	6783	14613	2014	9134	8546	9769	427.6
SST	559.25	75	1223	384.5	502.8	395.5	610	151.7
Fierro	31.539	17.83	56.47	13.985	21.16	17.12	25.197	5.711
Níquel	1.092	0.79	1.49	0.186	1.640	1.4	1.88	0.339
Plomo	0.244	0.165	0.364	0.062	1.851	0.477	3.225	1.943
Zinc	1.631	0.809	2.348	0.533	3.425	2.445	4.405	1.386
Cobre	0.119	0.085	0.144	0.019	0.190	0.144	0.235	0.064
Cadmio	0.018	0.014	0.0282	0.004	nr	nr	nr	nr
Cromo	1.919	1.07	2.87	0.673	2.727	1.964	3.49	1.079

pH = Potencial de hidrógeno; IB = Índice de Biodegradabilidad; SST = Sólidos suspendidos totales; nr = no reportado.

(*) Cisneros 2007.

Tratamiento fisicoquímico (Coagulación – Fenton).

El primer proceso fisicoquímico que se experimentó fue el de coagulación-floculación.

Para esta etapa, las eficiencias de remoción promedio obtenidas en cada tratamiento y coagulante, se muestran en el cuadro 6 bajo el diseño factorial 2x3x3.

Cuadro 6. Eficiencias de remoción en DQO obtenida para cada tratamiento en el proceso de coagulación-floculación.

Dosis	FeCl ₃			FeSO ₄		
	pH 4	pH 5	pH 6	pH 4	pH 5	pH 6
2.2 g/L	43.8±2.96	47.7±2.91	65.5±2.60	8.4±0.75	10.1±0.60	9.3±0.94
2.6 g/L	46.4±3.39	47.9±4.91	64.9±2.75	11.9±1.86	10.1±1.16	13.7±1.17
2.8 g/L	45.3±4.50	50.5±3.10	59.6±5.00	10.3±1.17	13.5±1.56	11.9±0.84

Del cuadro se observa que todos los tratamientos con FeCl₃ alcanzaron remociones por arriba del 40%, muy superior a las registradas con FeSO₄. Asimismo, la eficiencia más alta de remoción (65.5%) se tuvo con FeCl₃ y a la dosis menor, acompañado del valor más alto de pH, el cual demostró tener una fuerte influencia en el proceso con FeCl₃. Para el caso del FeSO₄, las eficiencias en todos los tratamientos fueron realmente pobres, encontrándose en el orden del 10%.

Asimismo, se realizó un análisis de varianza observándose que el 60% (n=90) de los datos presentaron variabilidad, y que el nivel de pH 6 fue significativamente diferente ($p=3.3 \times 10^{-19}$) a los dos restantes (figura 6a), lo cual también sucedió para la interacción entre tratamientos (figura 6b), al observarse que todas las combinaciones a pH 6 presentaron diferencias significativas ($p=0.137$) con el resto de combinaciones a pH 4 y 5. Así, las mejores eficiencias de remoción fueron obtenidas a pH 6 con la dosis más baja de coagulante.

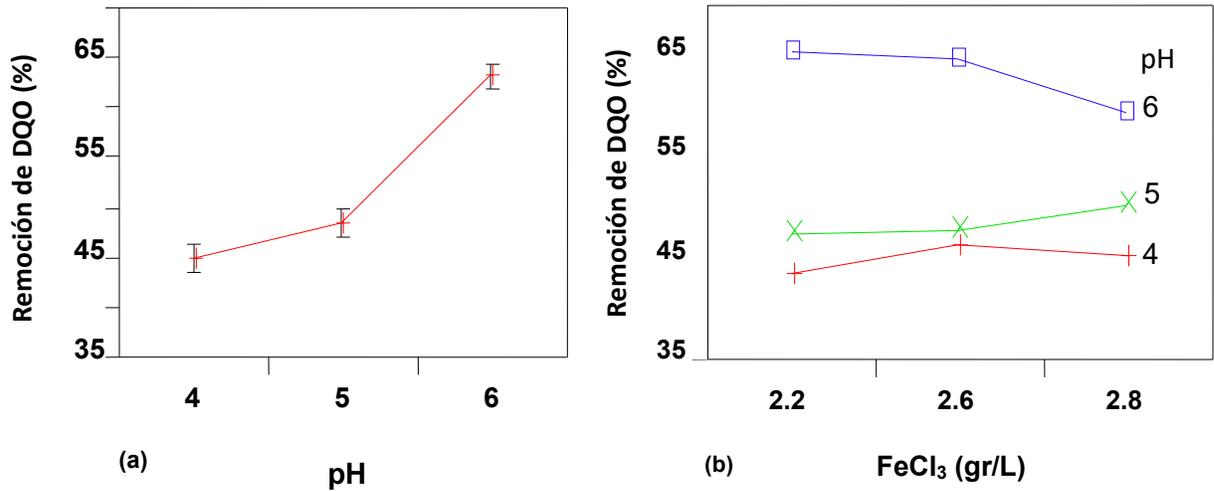


Figura 6. Gráficas de promedios (\pm error estándar): (a) Para el tratamiento con pH; (b) Para la interacción entre tratamientos.

El efluente del mejor tratamiento con FeCl_3 , fue sometido en una segunda etapa a un proceso avanzado de oxidación (reacción Fenton). Los resultados promedio obtenidos para cada tratamiento, se muestran en el cuadro 7, bajo un diseño factorial 3^2 .

Cuadro 7. Efecto del pH y dosis de H_2O_2 sobre la remoción de DQO en el proceso Fenton.

pH	Dosis H_2O_2 (mg/L)		
	300	550	800
2.5	48.92 \pm 8.44	49.44 \pm 9.39	69.96 \pm 3.01
3.0	24.50 \pm 5.99	29.50 \pm 6.90	39.55 \pm 8.00
3.5	25.33 \pm 8.00	26.18 \pm 4.34	34.01 \pm 6.57

Los resultados señalan que las mejores eficiencias de remoción se tuvieron con el valor más bajo de pH (2.5) para todos los tratamientos, obteniéndose la mayor remoción en DQO (69.96%) con la dosis más alta de agente oxidante (800 mg/L). Al igual que sucedió en la primera etapa, el pH demostró una fuerte influencia sobre el proceso.

De igual manera, se realizó un análisis de varianza observándose que el 78% (n=90) de los datos presentaron variabilidad, y que el nivel de H₂O₂ a 800 mg/L ($p=1.55 \times 10^{-26}$) y el de pH 2.5 ($p=2.43 \times 10^{-11}$) fueron significativamente diferentes a los otros niveles. En el caso de la interacción entre tratamientos, la figura 7 muestra que todas las combinaciones a pH 2.5 presentaron diferencias significativas ($p=0.172$) comparada con las otras combinaciones a pH 3 y 3.5. Las mejores eficiencias de remoción fueron obtenidas a pH 2.5 y con la dosis más alta de agente oxidante.

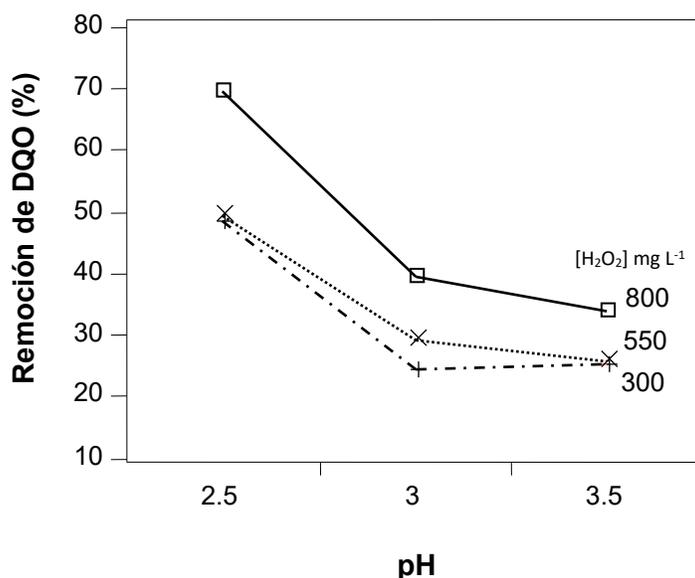


Figura 7. Gráficas de promedios (\pm error estándar) para la interacción entre tratamientos.

Comportamiento del Índice de Biodegradabilidad (IB).

En el cuadro 8 se muestra el comportamiento del IB antes y después de ambos procesos fisicoquímicos. De donde se observa que para la primera etapa no hubo variación alguna, en tanto que para el proceso Fenton, como cabía esperar, el IB fue mejorado al pasar de 0.14 a 0.23.

Cuadro 8. Comportamiento del IB antes y después de ambas etapas fisicoquímicas.

Etapa 1 (coagulación-floculación)			Etapa 2 (Reacción Fenton)		
IB _o	IB _f	Aumento del IB (%)	IB _o	IB _f	Aumento del IB (%)
0.14	0.14	0.00	0.14	0.23	64

IB_o e IB_f: Índice de Biodegradabilidad inicial y final, respectivamente.

DEPURACIÓN DEL LIXIVIADO PRETRATADO A TRAVÉS DEL REACTOR BIOLÓGICO ANAEROBIO.

Monitoreo y control del bioreactor.

Etapa 1 (Agua Residual Doméstica -ARD-). En esta etapa el bioreactor fue monitoreado con los parámetros alcalinidad alfa y relación Alimento/Microorganismo (A/M) (figura 8), donde se observa que la primera se mantuvo en valores desde 0.83 a 0.88, lo que fue benéfico para el bioreactor dado que garantizó la presencia de alcalinidad en el medio y favoreció la estabilidad del proceso. Ahora bien, la relación

A/M se mantuvo en promedio entre 2 y 4, indicando la necesidad de incrementar el número de células a pesar del inóculo inicial colocado al bioreactor.

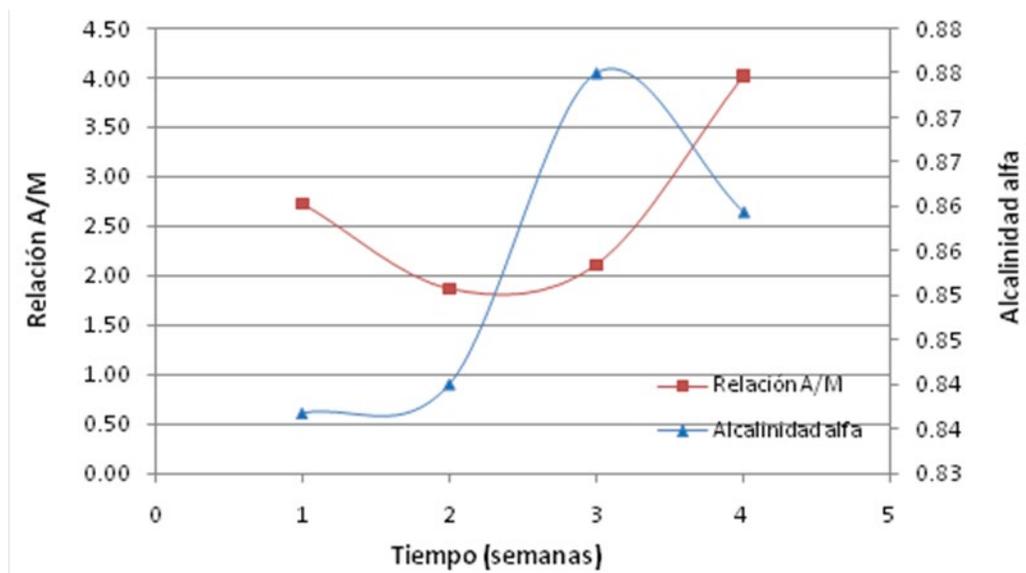


Figura 8. Comportamiento de la alcalinidad alfa y la relación A/M; durante el periodo de aclimatación.

Etapa 2 (mezclas ARD:LIX). Los resultados obtenidos en el seguimiento del pH, en las diferentes proporciones ARD y lixiviados pretratados, indicaron que los registros oscilaron entre 5.5 y 8.9 (figura 9), teniéndose los valores más bajos de pH hacia los días 25 a 30 de monitoreo del proceso en la mezcla 3:1 ARD:Lix, repuntando a valores neutros después del día 30 (figura 9). En tanto que para la proporción 1:1, los valores de pH en general se mantuvieron alrededor de 6.5, únicamente se registró un descenso significativo (pH = 5.5) hacia el día 39 del proceso. Finalmente, para la proporción 1:3 los valores iniciales de pH estuvieron ligeramente alcalinos para las primeras 3 semanas del proceso, descendiendo a valores entre 6.0 y 6.5 hacia el final del periodo de monitoreo.

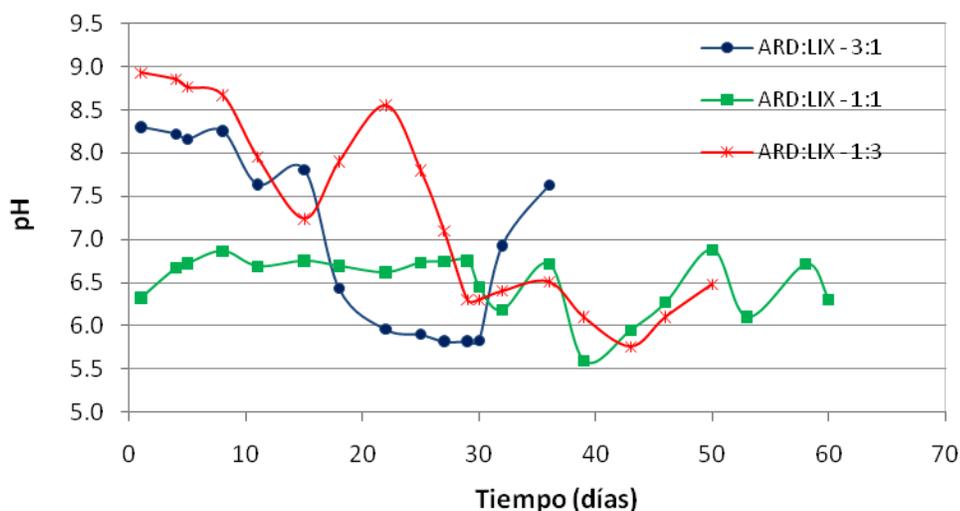


Figura 9. Evolución del pH en el tratamiento de las diferentes mezclas ARD-Lixiviados.

En la figura 10 se muestra los registros de alcalinidad alfa para las diferentes mezclas ARD-Lixiviados, de donde se observa que los valores de pH más ácidos coincidieron con los valores más bajos de alcalinidad alfa, lo cual señala que el sistema estuvo en riesgo de acidificarse. Este comportamiento fue más notorio para la mezcla 3:1 ARD:Lix hacia la 4ta semana del proceso. Y como era de esperarse, un repunte en los registros de alcalinidad alfa coincidió con una recuperación de los valores de pH.

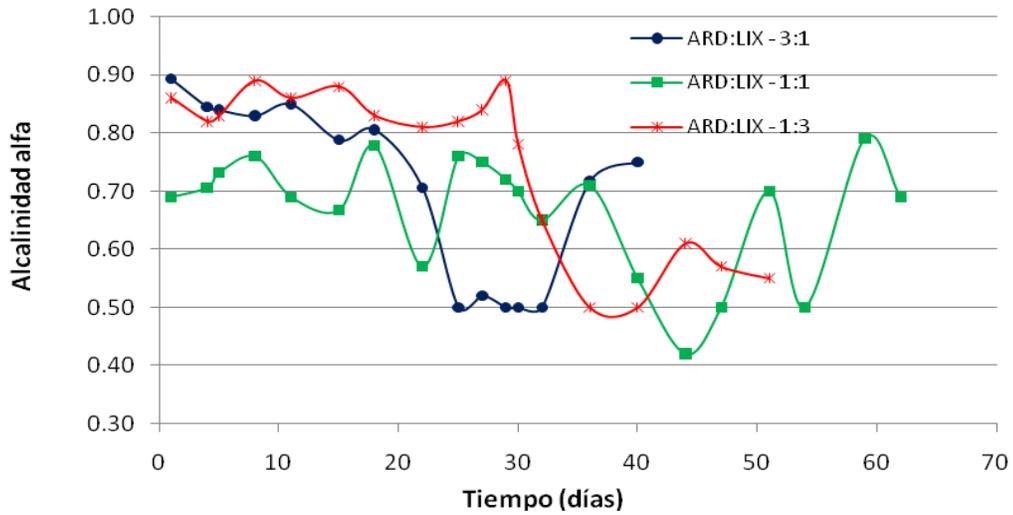


Figura 10. Comportamiento de la alcalinidad alfa en las diferentes mezclas ARD-Lixiviados.

En lo que respecta a la relación A/M se observa que fluctuó entre valores de 1 a 10 (figura 11), excepto para las últimas dos lecturas obtenidas en la mezcla 3:1 – ARD:Lix con valores superiores a 10. En general, la relación A/M se mantuvo en promedio alrededor de 4, lo que refleja la necesidad de favorecer el desarrollo de una mayor cantidad de biomasa en el bioreactor.

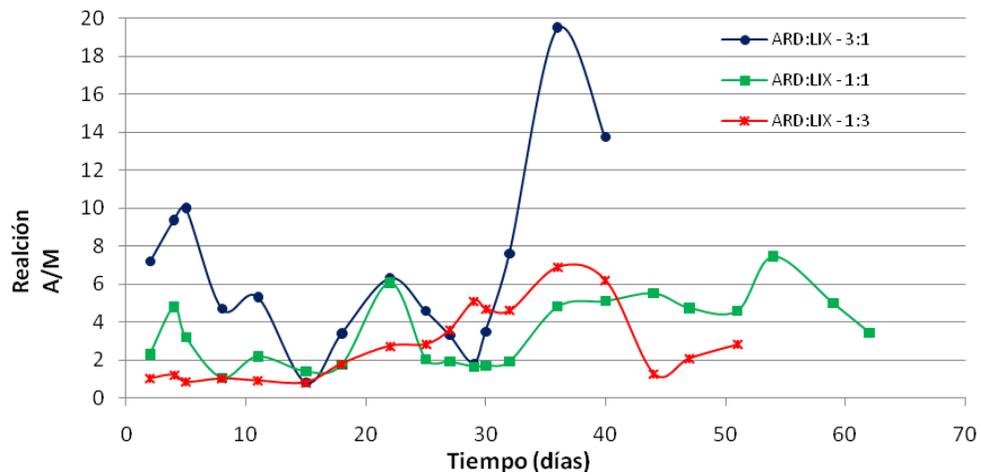


Figura 11. Comportamiento de la relación A/M en las diferentes mezclas ARD-Lixiviados

Etapa 3 (LIX). Los resultados de los parámetros de control para el efluente de lixiviado (puro) se muestran en la figura 12. De donde se observa una menor estabilidad en el bioreactor durante el primer mes de monitoreo, principalmente con la relación A/M que alcanzó valores cercanos a 12, sin embargo, después del día 30 y hasta el final del tiempo de monitoreo este parámetro se mantuvo en el orden de 2 a 3. Para el caso del pH, en general se mantuvo alrededor de 7, excepto durante la segunda semana que superó la barrera de las 8 unidades. Por último, la alcalinidad alfa se mantuvo en general entre 0.7 y 0.9.

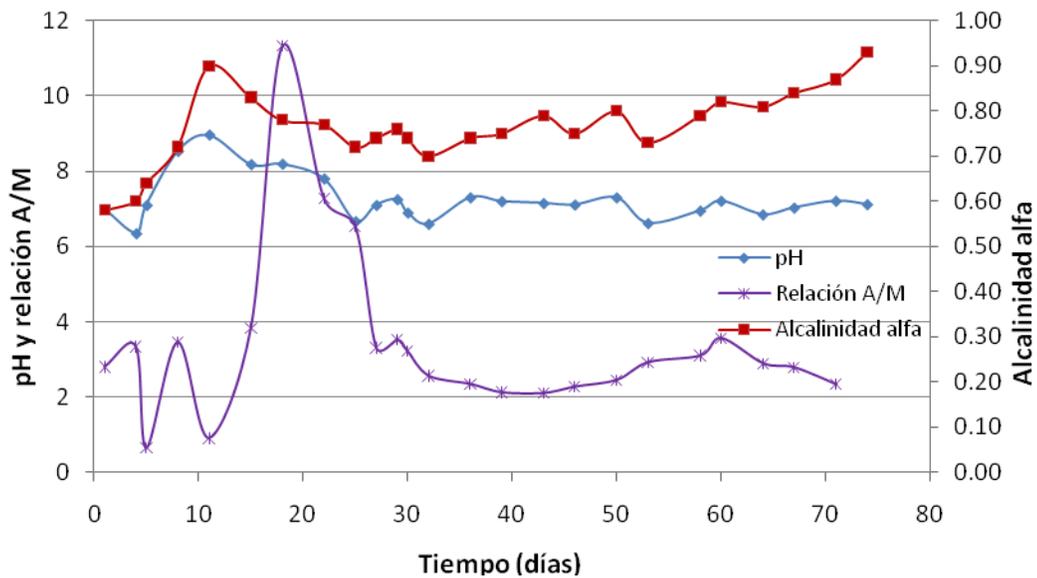


Figura 12. Comportamiento del pH, relación A/M y alcalinidad alfa en la corriente de solo lixiviado.

Eficiencia del sistema.

Las variables contempladas para determinar la eficiencia del bioreactor, fueron la remoción de carga orgánica medida como DQO y el color. A continuación se presentan los resultados para las diferentes etapas.

Etapa 1 (ARD). En la figura 13 (a) puede observarse que la concentración inicial de la DQO estuvo ligeramente superior a los 200 mg/L, logrando que la acción microbiana lo redujera hasta cerca de los 50 mg/L, lo que refleja que el sistema alcanzó una remoción superior al 60% en un lapso de un mes de monitoreo (figura 13 (b)). De igual manera, se observa una disminución de las unidades de color con un porcentaje de remoción del orden del 70%.

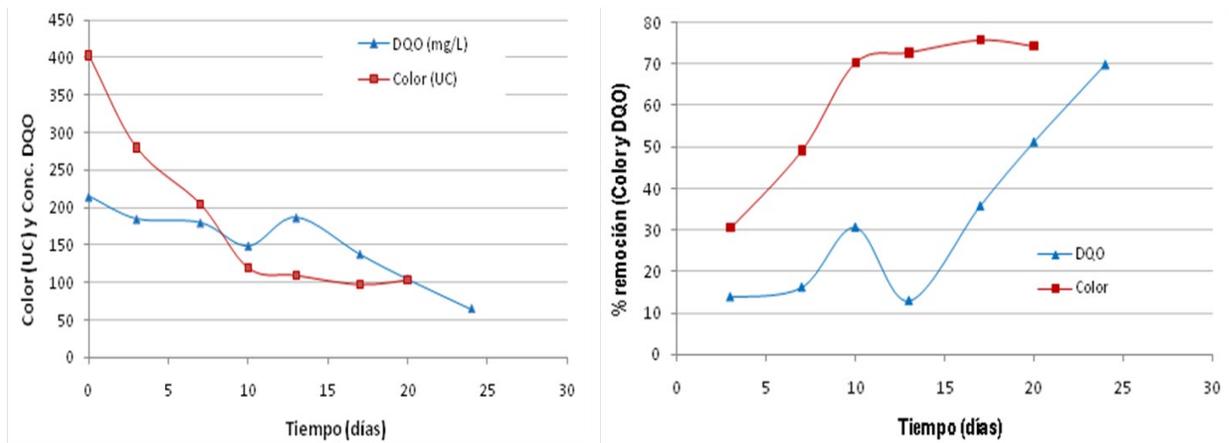


Figura 13. (a) Disminución de la DQO y color, y (b) porcentaje de remoción de la DQO y color en el ARD.

Etapa 2 (mezclas ARD:LIX). En la figura 14 se muestra el % de remoción de la DQO obtenido para las diferentes mezclas. En la proporción ARD:Lix - 3:1 se observa un comportamiento ascendente durante las primeras 4 semanas alcanzando la máxima remoción hacia el día 30 con más del 90%, sin embargo, para los días restantes de monitoreo la eficiencia descendió al 75% aproximadamente. Para el caso de la proporción 1:1 se tuvo una remoción promedio del orden del 50% durante todo el proceso, excepto para el día 50 donde decayó a un valor cercano al 20%. Por lo que toca a la mezcla ARD:Lix - 1:3, la curva muestra variaciones muy marcadas, por ejemplo, durante las primeras 3 semanas se registró una remoción del orden del 50%, y entre las semanas 4 y 5 apenas del 20%, para concluir con un 55% de remoción promedio para los últimos 10 días de monitoreo.

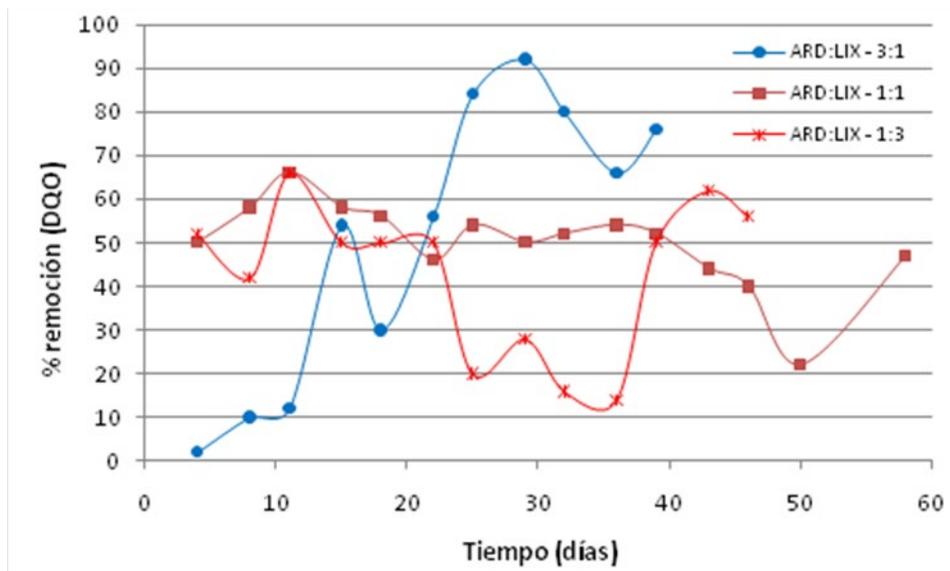


Figura 14. Remoción de DQO en las diferentes mezclas ARD-Lixiviados.

La remoción de color en las diferentes mezclas ARD-Lixiviados se observa en la figura 15. Para la proporción ARD:Lix - 3:1 puede apreciarse una curva con comportamiento del tipo crecimiento saturado con un 70% de remoción hacia el final del período de monitoreo, que como cabía esperar, muestra cierta semejanza con la curva para DQO de la figura 14. Ahora bien, para la mezcla 1:1 se tuvieron valores inferiores al 10% de remoción en color para las primeras 3 semanas del proceso, lo que no coincidió con la curva para DQO en ese lapso de tiempo, cuyas remociones fueron superiores al 50%. Sin embargo, después de la semana tres la remoción de color se incrementó hasta valores cercanos al 60%, teniendo un ligero descenso que coincide con la menor lectura de DQO obtenida. Hacia el final del monitoreo la remoción de color superó la barrera del 60%. Finalmente, para la proporción ARD:Lix - 1:3 se observa la más baja remoción de color (<10%) en las primeras 2

semanas, mejorando la eficiencia hacia la semana tres y concluyendo con remociones en color del orden del 50%. En esta curva los descensos en remoción de color hacia los días 25 a 35 coincidieron con el descenso marcado en ese tiempo para la curva de DQO.

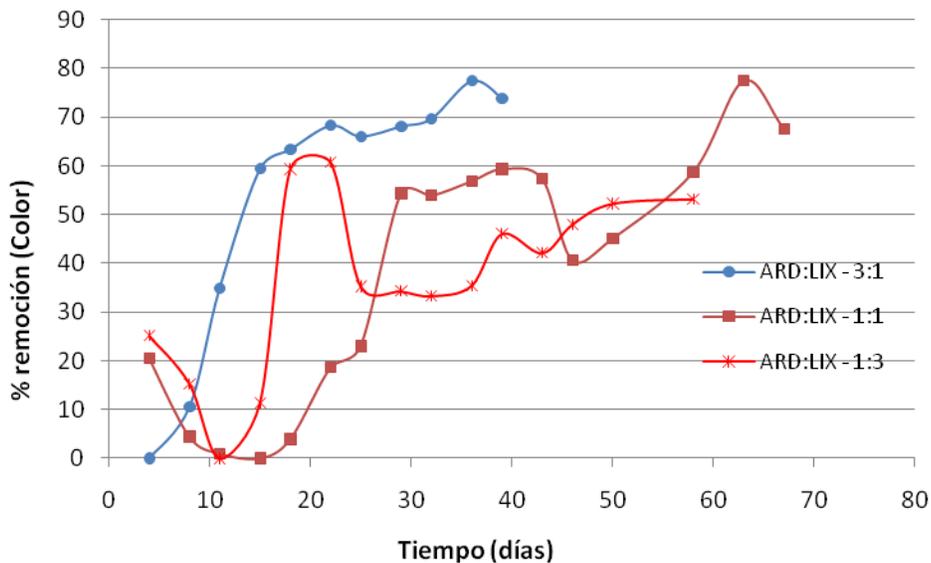


Figura 15. Remoción de color en las diferentes mezclas ARD-Lixiviados.

Etapa 3 (LIX). En la figura 16 se muestra la remoción de color y DQO para la corriente de solo lixiviado. De donde se aprecian oscilaciones en los valores de DQO para el primer mes de monitoreo, con remociones promedio inferiores al 30%. Es a partir del segundo mes que se registran remociones mayores al 40%, logrando mantenerse cerca del 50% para el resto del tiempo de monitoreo. Para el caso del color las remociones estuvieron alrededor del 80% en las primeras 6 semanas del proceso, descendiendo a valores del orden del 70% para las semanas restantes de

monitoreo. De acuerdo con lo anterior no puede establecerse con claridad una relación entre las dos variables respuesta, dado a que las remociones más bajas de DQO correspondieron a las más altas de color.

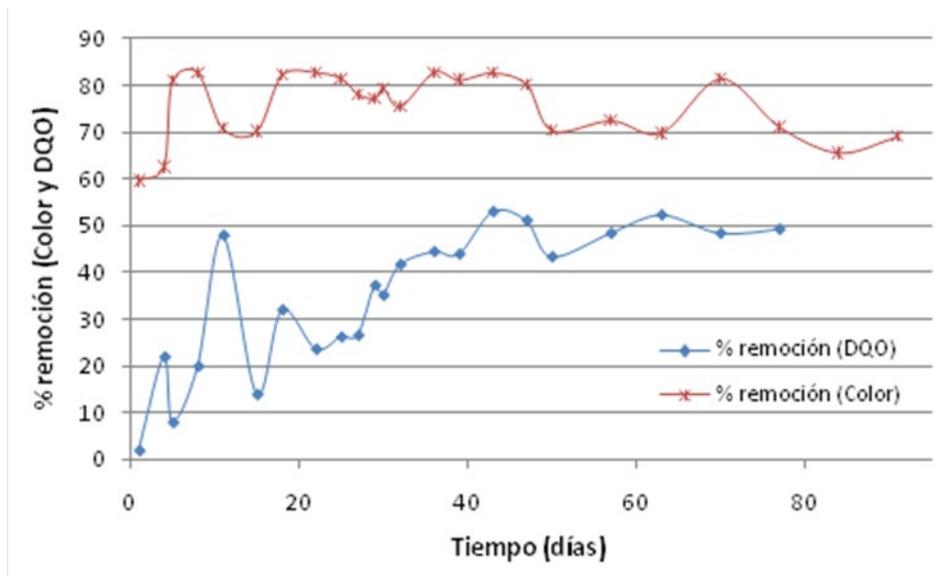


Figura 16. Comportamiento de la remoción en DQO y color en la corriente de solo lixiviado.

DISCUSIÓN.

Caracterización de lixiviados.

Las diferencias registradas para los resultados de materia orgánica presente en los años 2006 y 2008 (cuadro 5) se atribuyen a que para el primer año, el sitio aún se encontraba en operación por lo que se puede esperar una mezcla de lixiviados jóvenes con viejos al considerar que el lugar inició operaciones en el año de 1995 y dejó de recibir residuos en el primer trimestre del 2008. A pesar de lo anterior, los resultados muestran para ambos periodos un Índice de Biodegradabilidad (IB) inferior a 0.3, valor de suma importancia dado que define en gran medida el tipo de lixiviado y tratamiento a efectuarse. De acuerdo con Wang *et al.* (2003), Deng (2007) y Luna *et al.* (2007), los valores inferiores a 0.3 indican que el lixiviado es maduro o de tipo III. Por lo tanto, autores como Aziz *et al.* (2007) lo catalogan como poco biodegradable por la presencia de materiales orgánicos recalcitrantes que son parcialmente estables y biológicamente resistentes, como es el caso de ácidos húmicos y fúlvicos así como de diferentes sales (de Morais y Zamora 2005).

De igual manera, Wang *et al.* (2003) reportaron la caracterización de lixiviados maduros en más de 20 trabajos efectuados en diferentes partes del mundo, con cargas orgánicas tan variables en DBO y DQO, en el rango de 1 a 2920 mg/L para el primero, y 207 a 26,000 mg/L para el segundo, así como con valores de pH y alcalinidad en el rango de 6.8-9.0 y 1,020-12,300 mg/L de CaCO₃, respectivamente. En el caso del presente trabajo, los valores promedio en carga orgánica (900 mg/L

para DBO y 6,100 mg/L para DQO) quedaron comprendidos dentro de los rangos para lixiviados maduros, al igual que los valores promedio de pH (8.02-8.55) y alcalinidad (9,134-10,011).

Respecto a la presencia de Sólidos Suspendidos Totales (SST), en este estudio se obtuvo una concentración promedio relativamente alta (559 mg/L) si se compara con valores registrados para lixiviados maduros por diversos autores, tales como Aziz *et al.* (2007), Cabeza *et al.* (2007) y Primo *et al.* (2008), quienes reportan valores para SST en el rango de 280-320 mg/L. No obstante, los resultados del presente estudio fueron equiparables a los 550 mg/L encontrados por Lei *et al.* (2007) para lixiviados del relleno sanitario de Shanghai. Realmente, es muy difícil establecer un rango en los valores de este parámetro, dado que su concentración depende de diversos factores tales como la composición de los residuos, el nivel de compactación en los mismos, las características del material de cubierta y su compactación, entre los principales. En el caso del lugar de estudio, el grado de compactación alcanzado tanto en los residuos como en el material de cubierta, no pueden compararse con los de otros SDF que han operado propiamente como rellenos sanitarios. Así por ejemplo, para el relleno sanitario de la ciudad de Mérida, Yucatán, las concentraciones en este parámetro han sido de orden muy bajo (127 mg/L) (Castillo *et al.* 2006; Méndez *et al.* 2008). De acuerdo con Castillo *et al.* (2006) estos bajos registros pueden ser atribuidos a la forma de disponer los residuos y al tipo de material de cubierta utilizado en el relleno sanitario, en este caso, el material de cubierta (sahcab) es comprimido lo que ha reducido su porosidad, y como

consecuencia, favorecido su actuación como filtro reteniendo partículas suspendidas de mayor tamaño.

Ahora bien los niveles de metales pesados, mostraron cierta similitud con los reportados para otros rellenos sanitarios en fase metanogénica (cuadro 9). Sin embargo, los valores altos de fierro registrados en el lugar de estudio (21.16-31.54 mg/L) fueron superiores a los valores encontrados (6.5-13.2 mg L⁻¹) en otros rellenos sanitarios alrededor del mundo (de Morais y Zamora 2005; Fan *et al.* 2007; Öman y Junestedt, 2007; Tizaoui *et al.* 2007; Méndez *et al.* 2008).

Cuadro 9. Concentración de metales pesados en lixiviados maduros de diferentes rellenos sanitarios.

Parámetro (mg/L)	Relleno sanitario (valores promedio)				
	Curitiba (Brasil) ^a	Shalu (Taichung, Taiwan) ^b	Landfill site (Suecia) ^c	Jebel Chakir (Túnez) ^d	Mer, Yuc. (México) ^e
Fierro	13.212	8.1	6.5	nr	8.54
Níquel	1.429	0.17	0.031	0.53	0.35
Plomo	0.278	<LDM	0.0044	nr	0.03
Zinc	1.059	0.31	0.066	0.94	0.59
Cobre	0.362	0.23	0.023	0.14	0.063
Cadmio	Nr	<LDM	0.0004	nr	0.0014
Cromo	0.451	0.77	0.0153	2.24	nr

(a) de Morais y Zamora 2005; (b) Fan *et al.* 2007; (c) Öman y Junestedt 2007; (d) Tizaoui *et al.* 2007; (e) Méndez *et al.* 2008

nr = no reportado; LDM = límite de detección del método (0.01 mg/L)

De acuerdo con Nájera *et al.* (2007), las rocas que afloran en la zona clausurada del SDF de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, corresponden a interacciones de arenisca con limonitas además de lutitas y calizas arcillosas. Como se sabe, las limonitas son un grupo de minerales de hierro, lo que puede explicar la elevada concentración de este elemento en el lixiviado, esto considerando que Tuxtla Gutiérrez no es una ciudad industrializada.

Con lo antes expuesto y específicamente en lo relacionado a los parámetros básicos (pH, alcalinidad, carga orgánica, IB, etc.) (Wang *et al.* 2003), quedó definido que el lixiviado es del tipo III o mejor conocido como maduro o viejo. Autores como Deng y Englehardt (2006), Kurniawan *et al.* (2006) y Méndez *et al.* (2008) recomiendan para el tratamiento de estos líquidos, los procesos fisicoquímicos como primera etapa. Por tanto, en el presente trabajo se trató con un sistema fisicoquímico acoplado; la coagulación-floculación utilizando FeSO_4 y FeCl_3 en una primera etapa, y la reacción Fenton para una segunda. Ambas etapas se discuten a continuación.

Tratamiento fisicoquímico (Coagulación-floculación – Fenton).

Etapa 1: Coagulación-floculación.

De los dos coagulantes probados durante la primera etapa (coagulación), el FeCl_3 fue cinco veces más efectivo que el FeSO_4 en la remoción de DQO para todos los ensayos efectuados. De los valores de pH probados, el pH de 6, registró las mayores eficiencias de remoción, acompañadas de la dosis más baja de FeCl_3 (2200 mg/L).

Estos resultados coinciden en parte con lo reportado por Aziz *et al.* (2007) en cuanto a la superioridad del FeCl_3 sobre el FeSO_4 en la remoción de materia orgánica y con mayores eficiencias de remoción a pH 6. Sin embargo, la mayor eficiencia que Aziz *et al.* (2007) reportaron fue de 44.7% de DQO partiendo de una dosis y concentración inicial de 2500 y 2980 mg/L de coagulante y DQO, respectivamente, mientras que en el presente estudio, las eficiencias de remoción alcanzadas en DQO fueron de 65%. Dicho valor es similar al obtenido por Monje-Ramírez y Orta Velásquez (2004), quienes reportaron una remoción del 67% de DQO empleando FeCl_3 como coagulante, lo que demuestra la efectividad del proceso de coagulación-floculación en la remoción de carga orgánica de lixiviados maduros, así como la viabilidad de ser aplicado como etapa de pretratamiento dentro de un sistema acoplado, tal y como lo manifiestan los resultados de diversas investigaciones (Tatsi *et al.* 2003, Rivas *et al.* 2004, Renou *et al.* 2008 y Mariam y Nghiem 2010). Incluso, autores como Maranon *et al.* (2008) estudiaron la aplicación de este proceso pero en lixiviados jóvenes, antes de pasar el líquido por un sistema de ultrafiltración, esto con la finalidad de prevenir la caída en las membranas; probaron con 3 coagulantes diferentes y diferentes tipos de floculantes, teniendo como resultados de remoción, 98% en turbiedad, 91% en color y 26% en DQO.

La mayor efectividad del FeCl_3 en el proceso de coagulación-floculación, puede atribuirse a que partículas contaminantes en estado coloidal precipitan mejor ante electrolitos de mayor carga (Rigola 1999), ante lo cual, los complejos hidróxido-metálicos formados por el Fe^{3+} de acuerdo con la ecuación (2) (Metcalf y Eddy 1996),

pueden ser más eficientes que los formados por el Fe^{2+} , y por tanto, los hidróxidos insolubles formados atrapan los coloides neutralizados facilitando su decantación. El ácido formado reacciona con la alcalinidad bicarbonatada aún elevada en el lixiviado. Lo anterior también explica por qué los flóculos formados al usar FeCl_3 , son de mayor tamaño a los obtenidos cuando se usa FeSO_4 como agente coagulante, lo que favorece una mayor remoción de contaminantes por precipitación, tal y como lo demuestran los estudios de microscopía óptica realizados por Soto *et al.* (2004).



Etapa 2: Fenton.

De la segunda etapa, los resultados señalan que el sistema opera con mayor eficiencia a valores de pH bajos (2.5) y alta concentración de peróxido.

El valor de pH queda fuera del rango (3.0 a 6.0) reportado por Wang *et al.* (2003) y de los óptimos obtenidos (pH=3) por Kim *et al.* (1997) y Kim *et al.* (2001) pero coincide con el obtenido por Zhang *et al.* (2005). Asimismo, se corrobora lo que estos últimos autores comentan, con respecto a que el pH representa uno de los factores de mayor influencia en el proceso Fenton. Así por ejemplo, si el pH se encuentra por debajo de su valor óptimo, la oxidación en el proceso se puede inhibir, dado a que el exceso de H^+ puede actuar como un depredador de los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (Tang y Huang, 1996), o bien, que condiciones muy ácidas pueden inhibir la reacción entre el Fe^{+++} y el H_2O_2 (Pignatello, 1992) de acuerdo a la ecuación (3).



Ahora bien, si el pH se encuentra por arriba del óptimo, especialmente a valores cercanos a la neutralidad, pueden presentarse aún más mecanismos de inhibición. Uno de los principales se relaciona con el efecto depredador que ciertos compuestos como los carbonatos (CO_3^-) y bicarbonatos (HCO_3^-), exhiben al reaccionar fácilmente con los $\cdot\text{OH}$ de acuerdo con las ecuaciones 4 y 5 propuestas por Buxton *et al.* (1988).



Por lo que toca a la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{++}$, los mejores resultados se alcanzaron cuando la relación molar fue de 3, lo que coincide con lo reportado por Deng (2007), quien comenta que la eficiencia de oxidación en el proceso Fenton disminuye cuando la relación molar es <3 , debido al incremento del efecto competidor del Fe^{++} sobre los $\cdot\text{OH}$, tal y como se muestra en la ecuación 6.



En cuanto a la eficiencia de remoción alcanzada (70%), esta fue alta si se compara con las remociones mayores reportadas en la literatura para lixiviados maduros bajo el proceso Fenton, tal es el caso de los trabajos conducidos por Zhang *et al.* (2005) y Deng (2007) quienes obtuvieron un 61% de remoción de DQO, o el reportado por Kim y Huh (1997) con un 69% de remoción.

Comportamiento del Índice de Biodegradabilidad (IB).

Etapas 1. El IB determinado para el efluente del mejor tratamiento en el proceso de coagulación-floculación, no presentó cambio alguno al mantenerse éste en 0.14 como al inicio del proceso. Esto puede atribuirse a que en el proceso de coagulación, las partículas coloidales que principalmente se remueven son sustancias húmicas (O'Melia *et al.* 1999), con lo que puede esperarse que no haya habido transformación de compuestos recalcitrantes a formas más biodegradables.

Etapas 2. Se sabe que la reacción Fenton propicia la generación de radicales hidroxilo (.OH) (Wang *et al.* 2005), especies altamente oxidantes con la capacidad de reaccionar prácticamente con cualquier molécula de naturaleza recalcitrante (de Morais y Zamora 2005) y transformarla a moléculas menos complejas y más biodegradables (Monje y Orta 2004), y como consecuencia, incrementar la biodegradabilidad del lixiviado (Deng y Englehardt, 2006), ante lo cual se esperaba un incremento en el valor de dicho índice, lo que sucedió al pasar de 0.14 a 0.23, es decir, fue mejorado en un 64%. Al comparar el resultado con los de otros estudios (Cuadro 10), se observa que es similar al obtenido por Kim *et al.* (2001) y superior al reportado por Méndez *et al.* (2009). Sin embargo, el incremento en dicho índice fue bajo si se compara con lo reportado por Lopez *et al.* (2004) y de Morais y Zamora (2005) cuyos IB finales estuvieron en el rango de 0.37 a 0.50, mostrando un incremento del orden del 150%. Esta variación hizo suponer que una cantidad considerable en los constituyentes orgánicos finales del efluente tratado, no eran propiamente de naturaleza orgánica, tal y como quedó demostrado con

determinaciones en el parámetro de carbono orgánico total, el cual representó apenas el 48% del valor final de la DQO. Lo anterior es parte de la variabilidad que exhiben este tipo de líquidos en su composición, y que propicia que no exista un determinado tren de tratamiento que garantice eficiencias aceptables en la remoción de contaminantes para cualquier lixiviado.

Cuadro 10. Índice de biodegradabilidad en lixiviados maduros después de la aplicación de procesos avanzados de oxidación (Fenton).

PAO	IB _o	IB _f	Referencia
H ₂ O ₂ /Fe ⁺⁺	--	0.22	Kim <i>et al.</i> (2001).
H ₂ O ₂ /Fe ⁺⁺	0.07	0.10	Méndez <i>et al.</i> (2009)
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	0.07	0.13	Méndez <i>et al.</i> (2010)
H ₂ O ₂ /Fe ⁺⁺	0.20	0.50	Lopez <i>et al.</i> (2004)

PAO: Proceso Avanzado de Oxidación; IB_o e IB_f: Índice de Biodegradabilidad inicial y final, respectivamente.

En suma, la eficiencia total de remoción de DQO bajo el sistema acoplado ensayado coagulación-floculación-Fenton fue de 90%, valor ligeramente superior a los reportados para otros sistemas acoplados, como el de coagulación-Fenton conducido por Yoon *et al.* (1998) quienes reportaron un 73% de remoción, o el de coagulación-ozonación llevado a cabo por Monje-Ramírez y Orta de Velásquez (2004) con una eficiencia del 78%, o el reportado por Primo *et al.* (2008) bajo un esquema integrado reacción Fenton-ultrafiltración que alcanzó un 80% en la remoción de DQO.

Depuración del lixiviado pretratado a través de un reactor biológico anaerobio.

Monitoreo y control del bioreactor.

Etapa 1 (Agua Residual Doméstica -ARD-). Los valores de alcalinidad alfa obtenidos (0.83 a 0.88) fueron positivos dado a que garantizaron alcalinidad en el medio, tal y como lo reportan López *et al.* (2000), quienes recomiendan valores superiores a 0.5 para la estabilidad del proceso. Debe mencionarse que este parámetro de control toma mucha importancia teniendo en cuenta que en el arranque de reactores anaerobios la acidificación puede representar el mayor problema (Pacheco y Magaña 2003).

De la relación A/M puede observarse que estuvo por arriba del valor de 1 recomendado como adecuado para la estabilidad de sistemas anaerobios (Pacheco y Magaña 2003), lo que evidenció la falta de un mayor número de células en el inóculo, o en el mejor de los casos, un mayor volumen en el mismo, a pesar de haber empleado alrededor del 15% de inóculo del volumen del bioreactor, volumen recomendado como suficiente en el arranque de sistemas anaerobios (López *et al.* 2000).

Etapa 2 (mezclas ARD-LIX). De acuerdo con diversos autores, el pH en los sistemas anaerobios deben controlarse en el rango de 6.6-7.6 (Metcalf y Eddy, 1996; Uemura *et al.* 2000; Ramalho, 2003).

En el presente estudio, de las 3 proporciones manejadas (mezclas ARD-Lix: 3:1, 1:1 y 1:3), la de 3:1 presentó los valores más bajos de pH a lo largo de una semana de

monitoreo (días 25 a 30) con registros inferiores a 6. Como se sabe, un exceso en la producción de ácidos grasos volátiles (AGV's) puede conducir a la acidificación y como consecuencia, a la inhibición de las bacterias metanogénicas. De allí la importancia de mantener cierta alcalinidad en el medio, que de acuerdo con lo observado en la curva para esta proporción (figura 9), puede visualizarse la correspondencia que existió en ese periodo entre los valores de pH y los menores registros (0.5) en alcalinidad alfa, es decir, el sistema en esos días se estaba acidificando, por lo cual fue necesario mejorar la alcalinidad en el influente, lo que permitió la recuperación del sistema hacia la última semana de monitoreo, con lecturas en el efluente en alcalinidad alfa entre 0.7-0.8 y pH 7.0-7.5.

En cuanto a las dos proporciones restantes, los riesgos de acidificación fueron menores, únicamente hacia el día 40 del proceso en ambos se tuvieron registros en el pH por debajo de 6, correspondiendo para esas fechas a lecturas en la alcalinidad por debajo de 0.5. Debe recordarse que de acuerdo con lo recomendado por López *et al.* (2000), la alcalinidad alfa tendrá que ser >0.5 . Fuera de esto el pH se mantuvo en promedio en 6.5 para la mezcla ARD-Lix 1:1, y un poco más fluctuante en la proporción ARD-Lix 3:1.

En cuanto a la relación A/M, los valores obtenidos en general fluctuaron entre 1 y 10. Teniendo en cuenta que la unidad es lo recomendado (Pacheco y Magaña 2003), puede constatarse que se requirió favorecer un mayor desarrollo de células en el

bioreactor. Lo que pudo estar ligado a un mayor volumen de inóculo, o bien, de mejor calidad.

Etapa 3 (LIX). Durante esta etapa los registros de pH se mantuvieron en términos generales dentro del rango de 6.4-8.0, valores muy cercanos al recomendado 6.6-7.6 (Metcalf y Eddy, 1996; Uemura *et al.* 2000; Ramalho, 2003, Gulsen *et al.* 2004). Esto demostró que la producción de AGV's fue controlada al observar el medio una alcalinidad alfa de 0.6 a 0.9 para todo el proceso. En tanto que la relación A/M alcanzó valores cercanos a 12 hacia el día 20 del proceso, lo que denotó una baja presencia de células, sin embargo, para la segunda mitad del proceso (días 30-70) este parámetro se mantuvo en el orden de 2 a 3, valor más cercano al recomendado.

Eficiencia del sistema.

Etapa 1 (ARD). La remoción de DQO y color para esta etapa fue del orden del 60-70%, valores que estuvieron dentro del rango de eficiencias de remoción en DQO reportadas por Valdivia *et al.* (2004), para tres reactores anaerobios empacados con medios plásticos comerciales (cerámica, polietileno y poliuretano) donde también fue tratada ARD. De igual manera, Zhao *et al.* (2007) reporta valores en remoción de DQO ligeramente mayores (80%) empleando como lecho filtrante basura estabilizada (<15mm). En general, considerando las características del lecho filtrante usado en el

presente estudio, la remoción en color y DQO fue considerable cuando se utilizó ARD.

Etapa 2 (mezclas ARD-LIX). La remoción de DQO en las diferentes proporciones mostró ciertas fluctuaciones (fig. 14), excepto para la mezcla ARD-Lix 3:1, que tuvo un comportamiento ascendente, a pesar de haber iniciado con remociones del orden del 10% para las primeras dos semanas. Estas bajas remociones iniciales se atribuyen al cambio parcial en el sustrato de alimentación (25% lixiviado), el cual aunque proviene de una combinación de tratamientos (coagulación-floculación y Fenton), no deja de ser una matriz compleja y que aún pudiera ocasionar un efecto de choque para las bacterias anaerobias por contener algún compuesto tóxico. Esta fue una de las razones principales por las que decidió incrementarse paulatinamente las proporciones de lixiviados en el influente.

Para la mezcla ARD-Lix 1:3, el mayor descenso observado para la curva de remoción de DQO hacia las semanas 4 y 5, correspondió con una alta relación A/M (alrededor de 6), lo que denotó poca disponibilidad celular para la oxidación de la carga contaminante, de allí la baja remoción (20%) registrada para esos días.

En términos generales, las remociones fueron ligeramente superiores al 50%, lo que descartó la presencia de compuestos con posibles efectos inhibitorios para la microflora bacteriana formada en el lecho filtrante, quedando listo el bioreactor para recibir el lixiviado puro pretratado.

Etapa 3 (LIX). De acuerdo con lo observado en la figura 16, las remociones en DQO y color hacia el final del periodo de monitoreo (día 40 al 80), se mantuvieron en promedio en cerca del 50 y 70%, respectivamente. Comparando estos resultados con los reportados en otros trabajos, pueden considerarse aceptables. Por ejemplo, Kängsepp *et al.* (2008) llevaron a cabo el tratamiento de lixiviados pretratados empleando filtros de turba, obteniendo una remoción de 36% en DQO y 62% en N-total. Por otra parte, Castillo *et al.* (2007) para diferentes TRH probados en reactores UASB con lixiviados pretratados reportan eficiencias en DQO máximas del orden del 60%. Mejores eficiencias empleando basura estabilizada como lecho filtrante para lixiviados pretratados las reportan Lei *et al.* (2007) con 91% tanto en color como en DQO.

En términos generales, considerando que de la DQO del influente el 48% eran propiamente contaminantes de naturaleza orgánica, la eficiencia del 50% de remoción obtenida en DQO no solo puede ser atribuible a la acción microbiana de las biopelículas formadas en las láminas de PET, sino también a la intercepción de sólidos suspendidos en el lecho filtrante. Es así, que el lecho cumplió con las funciones de tratamiento biológico y filtración, a lo que algunos autores (Flores y González 2003) han llegado a definir como filtración combinada anaerobia.

Lo anterior también podría explicar la poca correspondencia que existió entre la remoción de color y DQO para los primeros 40 días de monitoreo, pudiendo atribuirse las altas remociones de color a la acción microbiana sobre materiales

coloidales de naturaleza orgánica, con baja intercepción de SS hacia el inicio del proceso.

Comentarios finales entorno al tren de tratamiento ensayado.

En primer lugar, debemos tener presente de que el líquido en cuestión constituye una de las aguas más contaminadas, y en segundo lugar, de que exhibe una gran variabilidad en la concentración de sus componentes. Por esta última razón investigadores como Primo *et al.* (2008), opinan que la tratabilidad de estos líquidos depende de su composición y características, lo que propicia que no exista un determinado tren de tratamiento que garantice eficiencias aceptables en la remoción de contaminantes para cualquier lixiviado.

En otras palabras, podemos asentar que como tren de tratamiento no existe una propuesta concreta para la depuración de estos líquidos, podrá seguirse un mismo tren pero no necesariamente bajo condiciones operacionales similares, tal y como puede suceder con aguas diluidas y menos complejas como por ejemplo, las aguas residuales domésticas.

Sin embargo, un aspecto importante de reconocerse en los lixiviados, es el hecho de que en función de la concentración de ciertos parámetros considerados como básicos (pH, alcalinidad, carga orgánica, etc.) (Wang *et al.* 2003), pueden ser clasificados en tres grandes grupos: lixiviados jóvenes, intermedios y maduros (Rojas

2006; Renou *et al.* 2008). Los primeros al caracterizarse por presentar en forma biodegradable gran parte de sus contaminantes orgánicos, los procesos biológicos son los más exitosos (Méndez *et al.* 2008) como primera etapa. Para lixiviados de sitios más antiguos, con una alta fracción de carga orgánica recalcitrante como es el caso de los maduros, una combinación de tratamientos fisicoquímicos y biológicos o solamente fisicoquímicos serán los recomendados (Wang *et al.* 2003).

Ante esta clasificación, autores como Deng y Englehardt (2006) proponen en términos generales, ciertos trenes para el tratamiento de lixiviados, tal y como se muestra en el diagrama (figura 17).

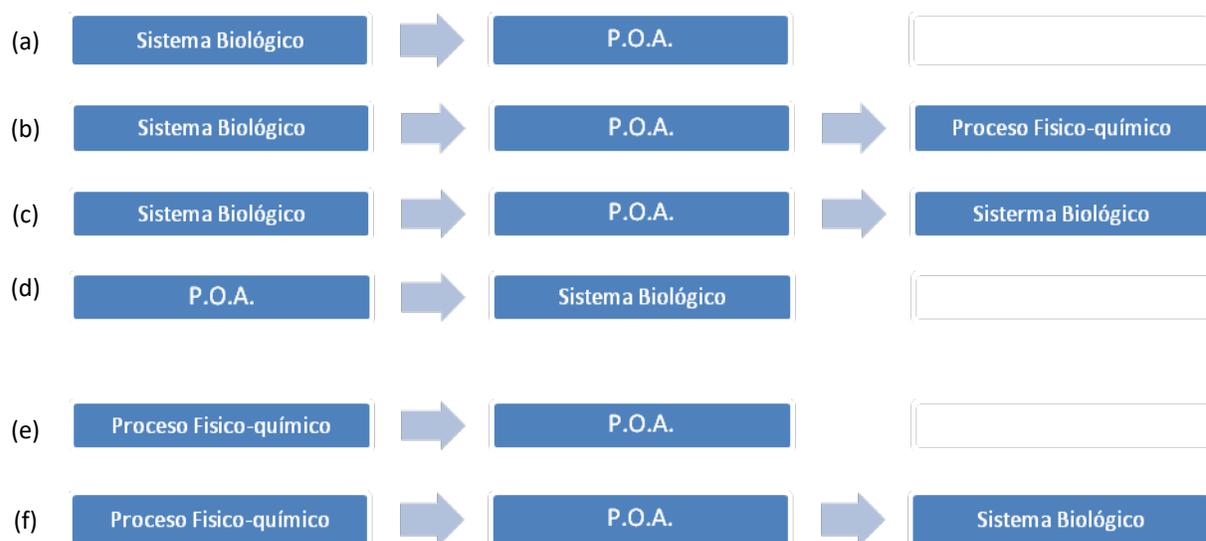


Figura 17. Sistemas combinados (etapas medulares) en el tratamiento de lixiviados. (a), (b) y (c) Para lixiviados jóvenes; (d), (e) y (f) Para lixiviados maduros.

Estos son solo algunos ejemplos de las etapas centrales que demanda un líquido de esta naturaleza dentro de un tren de tratamiento. Para la presente investigación, una vez caracterizado el líquido, la combinación experimentada (inciso f de la figura 17)

acopló un proceso netamente fisicoquímico (Coagulación-floculación) con un proceso avanzado de oxidación (Fenton), para una depuración final con un sistema biológico (reactor anaerobio) (figura 18).



Figura 18. Etapas centrales del tren de tratamiento para lixiviados maduros del Relleno Sanitario de Tuxtla Gtz.

Para optar por este tren, se analizaron distintas técnicas fisicoquímicas realizando una evaluación de los costos estimados reportados en la bibliografía. Por ejemplo, en el caso de los sistemas de membrana (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa) a pesar de que se obtienen buenos rendimientos en la limpieza de lixiviados, la complejidad tecnológica y sus costos operacionales representan sus mayores desventajas (Giraldo 2001; Ziyang y Youcai 2007). Algo similar sucede con el sistema de adsorción con carbón activado, donde la necesidad de una regeneración frecuente de la columna de carbón y los altos costos del mismo, pueden limitar su aplicación en el tratamiento de lixiviados (Kurniawan *et al.* 2006).

Ahora bien, el proceso de coagulación-floculación a pesar de que puede demandar un consumo considerable de la sustancia coagulante, ha demostrado su efectividad en la remoción de compuestos orgánicos, sólidos suspendidos y color, pudiendo considerarse como una parte de un sistema integrado de tratamiento (Aziz *et al.* 2007).

Por otro lado, al analizar los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), la literatura reporta (Deng y Englehardt 2006) que la reacción Fenton constituye una tecnología importante y competitiva que brinda aceptables eficiencias y a menores costos comparados con otros POA's. Por tanto, el sistema acoplado definido para el presente proyecto de investigación, fue el de coagulación-floculación-Fenton, del cual en la literatura se reportan escasos trabajos como los efectuados por Yoon *et al.* (1998) y Rivas *et al.* (2004). Los primeros alcanzaron eficiencias de remoción en DQO del 73%, en tanto que los segundos, del 90%.

Así, los ensayos bajo este sistema acoplado representa (hasta donde se tiene conocimiento), la primera aplicación a lixiviados recalcitrantes en México, y por supuesto, la primera experiencia de tratabilidad de lixiviados en el estado de Chiapas.

Continuando con el tren de tratamiento, en una tercera y última etapa, el lixiviado pretratado y con un índice de biodegradabilidad aumentado, se sometió a un proceso biológico anaerobio. El sistema propuesto consistió en un reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lechos plásticos preparados y de gran área superficial.

En suma, aunque es difícil elaborar una propuesta concreta, sí podemos comentar que el esquema de tratamiento hasta ahora seguido, puede ser de los más viables en términos de costo-beneficio y por tanto, de los más factibles de aplicarse para el tratamiento de lixiviados recalcitrantes generados en la Región.

De acuerdo con la estimación realizada en el consumo de reactivos para el tren de tratamiento ensayado, se tiene un costo por consumo de reactivos de \$188.00/m³ de lixiviado maduro a tratar. Tal como se muestra en el cuadro 11.

Cuadro 11. Consumo de reactivos (grado industrial) por m³ de lixiviado a tratar.

Reactivos conc.	P.U.	Unidad	Consumo	Costo (\$)	(\$)+ I.V.A.
Coagulación-floculación					
FeCl ₃	5.5	Kg	2.2	12.1	13.92
H ₂ SO ₄ *	17.2	Lt	1.1	18.92	21.76
Sub-Total				31.02	35.673
Fenton					
H ₂ SO ₄ *	17.2	Lt	0.24	4.128	4.75
H ₂ O ₂	24.5	Lt	2.68	65.66	75.51
FeSO ₄	42	Kg	1.18	49.56	56.99
NaOH**	16	Kg	0.8	12.8	14.72
Sub-Total				132.148	151.97
T O T A L				163.168	187.64

(*) Se dosifica al 10-15%; (**) Se adiciona a una concentración 2M ó 5M

Cabe aclarar, que para poder aplicar el diagrama de la figura 2 en lixiviados maduros provenientes de otros sitios de disposición final de la región (San Cristóbal, Tapachula, Comitán, etc.), necesariamente tendrían que realizarse las pruebas de tratabilidad a fin de establecer las condiciones de operación específicas para esos líquidos, como hasta ahora se hizo con los provenientes del Relleno Sanitario de Tuxtla Gtz.

Las ventajas y desventajas del sistema en investigación, se enlistan de manera resumida en el cuadro 12.

Cuadro 12. Ventajas y desventajas en el tren de tratamiento.

Etapa	Ventajas	Desventajas
Coagulación-floculación	<ul style="list-style-type: none"> - Remoción de sólidos suspendidos. - Remoción de partículas coloidales¹. - Tratamiento rápido. - Unidades compactas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Consumo alto de reactivos. - Sensibilidad del proceso a cambios en el pH¹. - Generación de lodos¹.
Reacción Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Destrucción química de contaminantes recalcitrantes^{2,3,4,5}. - Menores costos operacionales y buenas eficiencias de remoción de orgánicos comparadas con otras tecnologías de oxidación². 	<ul style="list-style-type: none"> - Algunos contaminantes son resistentes a la reacción Fenton⁶. - Se requieren cantidades significativas de ácido para el ajuste del pH². - Generación de lodos².
Reactor anaerobio de flujo ascendente	<ul style="list-style-type: none"> - Mantenimiento sencillo - Sin aporte de energía - Riesgo de taponamiento mínimo - Tiempos de retención celular del orden de los 100 días con TRH relativamente cortos. - Baja producción de lodo⁷ - Poco sensible a variaciones de carga hidráulica⁷ - Empaque hecho con desechos plásticos (sin costo) ampliamente disponibles. - Empaques colocados al azar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Puede presentarse canalización y cortocircuito⁷ - La alcalinidad del medio debe ser suficiente p/mantener pH>6.5 - Arranque más lento comparado con un proceso de crecimiento suspendido⁸ - Puede requerir de un 10-30% del volumen del reactor como inóculo^{9,10,11}

⁽¹⁾Kurniawan *et al.* 2006; ⁽²⁾Deng y Englehardt 2006; ⁽³⁾Wang *et al.* 2003; ⁽⁴⁾Zhang *et al.* 2005; ⁽⁵⁾Deng 2007; ⁽⁶⁾Jiménez *et al.* 2002; ⁽⁷⁾Romero 2008; ⁽⁸⁾Pacheco y Magaña 2003; ⁽⁹⁾Souza 1986; ⁽¹⁰⁾López *et al.* 2000; ⁽¹¹⁾Méndez *et al.* 2006.

En el cuadro 12 puede observarse que el tren de tratamiento presenta muchas bondades, sin embargo, es importante hacer énfasis en sus principales aristas como

pueden ser la demanda de reactivos y la generación de lodos, a pesar de ello, teniendo en cuenta la complejidad de estos líquidos, un análisis costo-beneficio parece justificar lo que se requiera a fin de mitigar su liberación al ambiente hasta ahora libre para la gran mayoría de los sitios de disposición final existentes en el País.

CONCLUSIONES

Los resultados del presente trabajo fueron satisfactorios dado que no solo se cumplieron con los objetivos de inicio planteados, sino que las eficiencias de remoción alcanzadas llegaron más allá de lo esperado.

En la caracterización del lixiviado, el líquido resultó ser del tipo III, también conocido como viejo o maduro.

En cuanto a su tratamiento, el proceso de coagulación-floculación demostró ser efectivo en la remoción de carga orgánica medida como DQO (2200 mg/L) cuando se empleó FeCl_3 como coagulante, obteniéndose las mejores eficiencias de remoción (65.5%) a pH 6 y a una dosis de 2.2 g/L, bajo las condiciones de 250 y 30 rpm de mezcla rápida y lenta, respectivamente.

Por el contrario, el FeSO_4 utilizado como coagulante en la remoción de materia orgánica recalcitrante, exhibe un comportamiento pobre con apenas 10% en promedio de remoción.

En cuanto al proceso Fenton, demostró ser eficiente en la remoción de DQO (70%), al obtenerse eficiencias equiparables a las más altas reportadas en la literatura.

Con el sistema acoplado coagulación-floculación-Fenton se alcanzaron altas eficiencias de remoción de carga orgánica del orden del 90% en DQO, lo que es importante dado a que representa la primera experiencia de tratabilidad de lixiviados

en el estado de Chiapas, y los primeros ensayos bajo este arreglo aplicados a lixiviados recalcitrantes en México.

De acuerdo al comportamiento constante observado en el valor del IB en el proceso de coagulación-floculación, la remoción de carga orgánica puede atribuirse básicamente al arrastre de partículas coloidales de naturaleza húmica que no sufren transformación en su estructura química, en tanto que el proceso Fenton, hace posible la transformación de materiales recalcitrantes a formas más biodegradables, lo que permitió mejorar el IB de los lixiviados al pasar de 0.14 a 0.23 y justificó la aplicación de una última etapa de depuración, pero bajo un sistema biológico.

Como conclusión de este punto se puede decir que el IB del lixiviado después del proceso Fenton se incrementó significativamente en un 64%.

En cuanto al reactor biológico anaerobio (empacado con lechos plásticos), se logró una eliminación importante de la carga orgánica remanente, dado que la eficiencia obtenida alcanzó en promedio una remoción del 50% en DQO, valor considerado aceptable teniendo en cuenta que la DQO del influente final era atribuible a menos del 50% de materiales carbonáceos.

A la fecha no se ha encontrado reporte alguno sobre el tratamiento de lixiviados bajo las características de este lecho alrededor del mundo.

El atractivo de este sistema es que el medio filtrante fue construido a base de materiales de desecho encontrados en los mismos basureros y de alta resistencia al desgaste y la corrosión (polietileno tereftalato).

Finalmente, con el sistema fisicoquímico acoplado y el reactor biológico anaerobio, se obtuvo una remoción global del orden del 95% en DQO, con una concentración en el efluente final de 105-135 mg/L en DQO que cumple con los límites máximos permisibles de descarga establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996, al menos en lo que concierne a carga orgánica.

LITERATURA CITADA.

- Álvarez-Mena (1975). Estratigrafía del Cretácico en la región central de Chiapas: Instituto Politécnico Nacional, Tesis Profesional, s/p.
- Aziz, H., Alias, S., Assari, F., y Adlan M. (2007). The use of alum, ferric chloride and ferrous sulphate as coagulants in removing suspended solids, color and COD from semi-aerobic landfill leachate at controlled pH. *Waste Management & Research*. **25**. 556-565.
- APHA, AWWA (1995). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19th ed., WPCF, New York.
- Butron- Silva, M.M. (1987). Estudio de prefactibilidad para el proyecto derivador San Agustín, Municipio de Ocosingo, Chiapas: Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, Tesis Profesional, 83 p.
- Castillo, B., Salazar, G., Méndez, N., y Sauri, R. (2006). Remoción de metales pesados en el lixiviado de un relleno sanitario mediante un tratamiento fisicoquímico. *XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales*.
- Castillo, E., Vergara, M., and Moreno, Y. (2007). Landfill leachate treatment using a rotating biological contactor and an upward-flow anaerobic sludge bed reactor. *Waste Management*. **27**. 720-726.

- Castrillón, Q. y Puerta, E. (2004). Impacto del manejo integral de los residuos sólidos en la corporación Universitaria Lasallista. *Revista Lasallista de Investigación*. Antioquia, Colombia. Vol. **1**. 15-21.
- Cisneros, P., Ventura, C., Meza, G., Chávez, M., Colado, A., y Castañón, G., (2007). Composición fisicoquímica de los lixiviados generados en el basurero municipal de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. *Bol. Soc. Quím.* **1**. 39-41.
- Deng, Y. (2007). Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. **146**. 334-340.
- Deng, Y., y Englehardt J. (2006). Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*. **40**. 3683-3694.
- Deng, Y., y Englehardt J. (2007). Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*. **27**. 380-388.
- Fan, H.J, Chen, I.W., Lee, M.H. & Chiu, T. (2007). Using FeGAC/H₂O₂ process for landfill leachate treatment, *Chemosphere*, **67**, p.1647-1652.
- Flores, C. y González, S. (2003). Filtración combinada anaerobia para el tratamiento de aguas residuales. X Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería. Pto. Vallarta, Jalisco, Méx.
- García, E. (1988). Modificaciones al sistema de clasificación climática de Koppen. Instituto de Geografía. UNAM.

- Giraldo, E. (2001). Tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios. *Revista de Ingeniería*. Universidad de los Andes. No. 14.

- Gray, D., Pollard, S., Spence, L., Smith, & Gronow, J. (2005). Spray irrigation of landfill leachate: Estimating potential exposures to workers and bystanders using a modified air box model and generalized source term. *Environmental Pollution*. **133**. 587-599

- Gulsen, H., Turan, M., & Armagan, B. (2004). Anaerobic fluidized bed reactor for the treatment of landfill leachates. *Journal of Environmental Science and Health*. **A39**. 2195-2204.

- Gupta, S., y Singh, G. (2007). Assessment of the efficiency and economic viability of various methods of treatment of sanitary landfill leachate. *Environ Monit Assess*. **135**. 107-117.

- Gutiérrez-Gil (1956). Bosquejo geológico del Estado de Chiapas: XX Congreso Geológico Internacional. p. 7-57

- Instituto de Historia Natural y Ecología (2004). Diagnóstico de la generación, manejo, recolección y disposición final de residuos sólidos. pp. 15, 23-24.

- Instituto Nacional Estadística y Geografía (2008). Área Metropolitana del la Ciudad de México. Estadísticas ambientales. Tema: Medio Ambiente. Asentamientos y Actividades Humanas. Residuos.

- Jiménez, L., Alzaga, R., y Bayona, J. (2002). Determination of organic contaminants in landfill leachates: A review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. **82 (7)**. 415-430.
- Kängsepp, P., Koiv, M., Kriipsalu, M., & Mander, Ü. (2008). Leachate treatment in newly built peat filters: A pilot-scale study. Chapter 8 in *Wastewater Treatment, Plant Dynamics and Management in Constructed and Natural Wetlands*. J. Vymazal (ed.).
- Kurniawan, T., Lo, W., y Chan, G. (2006). Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. B129. 80-100.
- Lei, Y., Shen, Z., Huang, R., y Wang, W. (2007). Treatment of landfill leachate by combined aged-refuse bioreactor and electro-oxidation. *Water Research*. **41**. 2417-2426.
- Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (2003). Publicada en el DOF el 08 de Octubre de 2003. Última reforma DOF 19-06-2007.
- Li, T., Li, X., Chen, J., Zhang, G., y Wang, H. (2007a). Treatment of landfill leachate by electrochemical oxidation and anaerobic process. *Water Environment Research*. **79 (5)**. 514-520.
- Li, Z., Zhou, S., y Qui, J. (2007b). Combined treatment of landfill leachate by biological and membrane filtration technology. *Environmental Engineering Science*. **24 (9)**. 1245-1255.

- López, J., Morgan, J., Noyola, A. (2000). Arranque de reactores anaerobios industriales dos casos de estudio. En: "Memorias de XII Congreso de la Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales" (FEMISCA).
- Lopez, A., Pagano, A., Volpe, A., Di Pinto A.C. (2004). Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*. 54. 1005-1010.
- Luna, Y., Otal, E., Vilches, L., Vale, J., Querol, X., Fernández, C. (2007). Use of zeolitised cal fly ash for landfill leachate treatment: A pilot plant study. *Waste Management*. **27**. 1877-1883
- Maranon, E., Castrillon, L., Fernández-Nava, Y., Fernández-Mendez, A., Fernández-Sánchez, A. (2008). Coagulation-flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification-denitrification plant. *Journal of Hazardous Materials*, 156 (1), p.538-544.
- Mariam, T., Nghiem, L.D. (2010). Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes. *Desalination*, 250 (2), p.677-681.
- Méndez, N., Castillo, E., Sauri, M., Quintal, C., Giacomani, G., Jiménez, B. (2004). Tratamiento fisicoquímico de los lixiviados de un relleno sanitario. *Ingeniería 8-2*. Facultad de Ingeniería – UADY. pp. 155.
- Méndez, R.I., García, R.B., Castillo E.R. y Sauri, M.R. (2010). Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton. *Ingeniería e Investigación*, 30(1). 80-85.

- Méndez, N., Medina, H., Quintal, F., Sauri, R. y Castillo, B. (2002). Tratamiento de lixiviados con carbón activado. *Ingeniería* 6-3. Facultad de Ingeniería – UADY. pp. 19.
- Méndez, M., Novelo, L., Coronado, P., Castillo, B., y Sauri, R. (2008). Remoción de materia orgánica y metales pesados de lixiviados por flotación con aire disuelto. *Revista Ingeniería*. **12-1**. 13-19.
- Méndez, R., Vázquez, E., y Coronado, E. (2006). Determinación de la mejor biomasa anaerobia para el tratamiento de lixiviados de un relleno sanitario. *XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales*. Guadalajara, Jal.
- Metcalf & Eddy (1996). Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. Tomo I, Ed. Mc Graw-Hill Méx., 345-350, 752.
- Monje, R. & Orta, de V. (2004). Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-coronation coupling processes. *Water Research*. **38**. 2359-2367.
- de Morais J.L., y Zamora, P. (2005). Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*. B123. 181-186.
- Nájera, A., Escobar C., y Vera, T. (2007). Diagnóstico ambiental de los SDF de RSU y de ME de las ciudades de Tuxtla Gutiérrez y SCLC. Informe Técnico. PROY-C03-070, CHIS-2005-COCyTECH.

- Nájera, H., Castañón, J., Figueroa, J. y Rojas-Valencia, M. (2009). Caracterización y tratamiento fisicoquímico de lixiviados maduros producidos en el sitio de disposición final de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México. *II Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos*. Barranquilla, Col.

- Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. “Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales”. 6/Junio/97. México. DOF, 67-81.

- Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003. “Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un Sitio de Disposición Final de Residuos Sólidos Urbanos y de Manejo Especial”. 20 de Octubre de 2004.

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

- Öman, C. y Junestedt, C. (2007). Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds, *Waste Management*, 28(10). 1876-1891

- Orta, L., Monje, R., Rojas, V. (1999). Manejo de los lixiviados y el biogás procedentes de rellenos sanitarios en México. *Ingeniería Ciencias Ambientales*. Núm. 42. May-Jun. pp. 13-21.

- Orta, de V., Rojas, V., Yáñez, I., Monje, I., y Londoño, J. (2006). Alternativa de tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios en plantas de aguas residuales urbanas. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales*. Vol. 1. Núm.1.
- Pacheco, J. y Magaña, A. (2003). Arranque de un reactor anaerobio. *Ingeniería*. **7-1**. 21-25.
- Primo, O., Rueda, A., Rivero, M., y Ortiz I. (2008). An Integrated process, Fenton reaction – ultrafiltration, for the treatment of landfill leachate: Pilot plant operation and analysis. *Ind. Engineering Chemical Research*. **47**. 946-952.
- Raisz, E. (1959). Landforms of Mexico. Geography Branch of the Office Naval Research. Cambridge, Mass. USA
- Ramalho RS. (2003). Tratamiento de aguas residuales. 2a edición, Editorial Reverté, S.A. Barcelona, Esp. Pp. 697.
- Renou, S., Givaudan, J., Poulain, S., Dirassouyan, F., y Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*. **150**. 468-493
- Rivas, F., Beltrán, F., Carvalho, F., Acedo, B., Gimeno, O. (2004). Stabilized leachate: sequential coagulation-flocculation+chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*. **B116**. 95-102.
- Reinhart, D., Townsend, T. (1998). Landfill Bioreactor Design & Operation. Lewis Publishers. pp. 18-19.

- Rigola Lapeña M. (1999). Tratamiento de Aguas Industriales (Aguas de proceso y residuales). Ed. Alfaomega-Marcambo. Barcelona, Esp. 51-56.
- Rittman, B., McCarty, P. (2001). Biotecnología del Medio Ambiente: Principios y Aplicaciones. McGraw Hill Interamericana, España. 584-590
- Rojas V. M. N. (2006). Manejo de lixiviados y biogás generados en un relleno sanitario (generación, control, tratamiento y aprovechamiento: "Metodologías y normas internacionales y nacionales para el manejo de lixiviados y biogás". Modulo II. Documento elaborado para la DGSUGDF. pág. 47-129.
- Romero Rojas (2008). Tratamiento de aguas residuales. Teoría y principios de diseño. Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería.
- Soto, E., Lozano, T., Barbarín J.M. y Alcalá, M. (2004). Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. *Ingenierías*, Vol. VII (23), 46-51.
- Souza, M. (1986). Criteria for the utilization, design and operation of UASB reactors. *Water Science and Technology*. **18** (12). 55-69.
- Tatsi, A.A., Zouboulis, A.I., Matís, K.A., Sámaras, P. (2003). Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere*, 53 (7), p.737-744.

- Tizaoui, C., Bouselmi, L., Mansouri, L. & Ghrabi, A. (2007). Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials*. **140**. 316-324.
- Uemura S., Harada H. (2000). Treatment of sewage by a UASB reactor under moderate to low temperature conditions. *Bioresource Technology*. **72**: 275-282.
- Valdivia A., González, S., y Wilderer, P. (2004). Tratamiento de aguas residuales con biopelículas. XIV Congreso Nacional de la Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Mazatlán, Sinaloa, Méx.
- Wang, F., Smith, D., & El-din, M. (2003). Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review. *Environmental Eng. Sci.* **2**: 413.127.
- Wiszniowski, J., Robert, D., Gorska, J., Miksch, K., Weber, J. (2006). Landfill leachate treatment methods: A review. *Environ Chem Lett*.
- Yoon, J., Cho, S., Cho, Y., Kim, S. (1998). The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. *Water Science and Technology*. **38**. 209-214.
- Zhang, H., Choi, H., & Huang, C. (2005). Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. **B125**. 166-174.
- Zhao, Y., Lou, Z., Guo, Y., & Xu, D. (2007). Treatment of sewage using an aged-refuse-based bioreactor. *Journal of Environmental Management*. **82**. 32-38.

- Ziyang, L. & Youicai, Z. (2007). Size-fractionation and characterization of refuse landfill leachate by sequential filtration using membranes with varied porosity. *Journal of Hazardous Materials*. **147**. 257-264.

RELACIÓN DE ANEXOS:

Anexo	Descripción
1	Curva de calibración para Demanda Química de Oxígeno.
2	Ensayos preliminares para el establecimiento del tiempo de oxidación en la reacción Fenton.
3	Determinación de peróxido residual
4	Tren de Tratamiento -Diagrama de Tubería e Instrumentación-.
5	Artículos en revistas internacionales: Art. 1. "Physico-chemical treatment of type III leachates from the landfill in Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, Mexico". Art. 2. "Physicochemical treatment (coagulation-flocculation-fenton) of mature leachates from Tuxtla Gutierrez, Chiapas landfill"
6	Artículos en memorias de congresos nacionales e internacionales: - Caracterización y tratamiento fisicoquímico de lixiviados tipo III producidos en el Relleno Sanitario de Tuxtla Gtz. (Barranquilla, Col. 2009) - Evaluation of the site in San Cristobal de las Casas, Chiapas, for the final disposal of solid residues, based on official Mexican standards (Sandinia, Italia 2009). - Aplicación de un sistema fisicoquímico acoplado (coagulación-floculación-Fenton) para el tratamiento de lixiviados maduros producidos en el SDF de Tuxtla Gtz. (Qro., Méx. 2010). - Tratamiento de lixiviados del relleno sanitario de Tuxtla Gutiérrez (Méx., D.F. 2010).

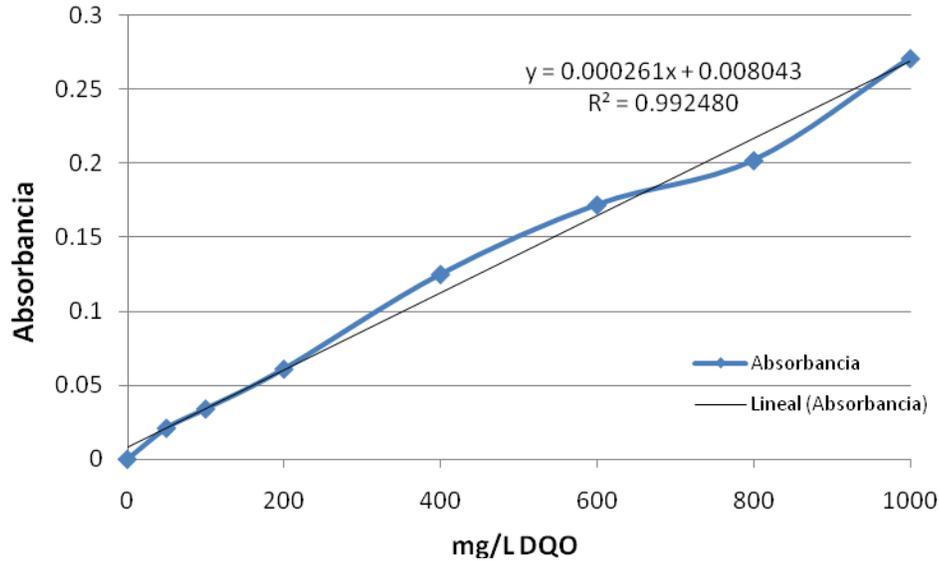
7

Capítulo de libro:

“Alternativas de tratamiento fisicoquímico en lixiviados recalcitrantes y su manejo en el territorio nacional”. Dic. 2010.

ANEXO 1.

Curva de calibración para Demanda Química de Oxígeno.



La curva de calibración se elaboró con biftalato de potasio, donde se considera que 1 mg de biftalato equivale a 1.176 mg de O₂ (Método de reflujo cerrado NMX-AA-030-SCFI-2001).

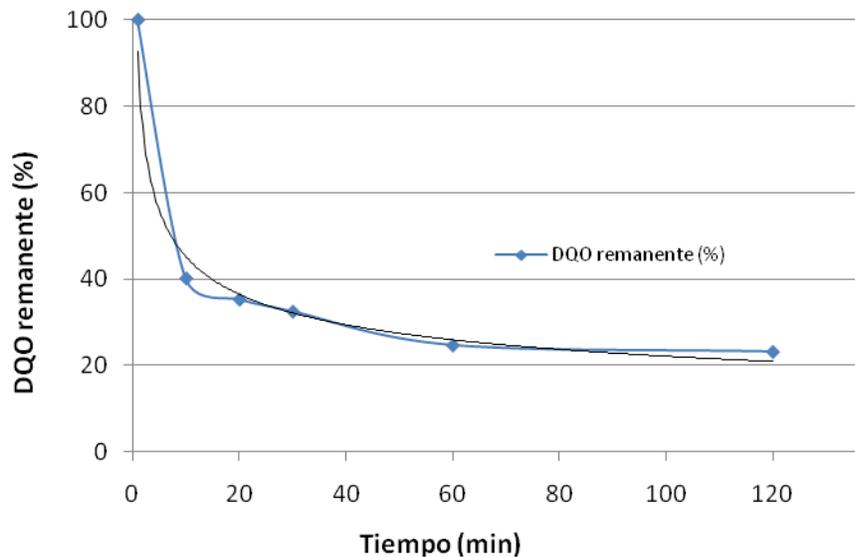
De acuerdo con la ecuación lineal obtenida se tiene $X = (Y - 0.008043)/(0.000261)$, donde X representó los mg/L de carga orgánica medida como DQO y Y la absorbancia leída en el espectrofotómetro. Es bueno mencionar que a lo largo de la fase experimental se corrieron varias curvas de calibración, y la que aquí se presenta es solo una de ellas.

ANEXO 2.

Ensayos preliminares para el establecimiento del tiempo de oxidación en la reacción Fenton.

Ensayo 1.

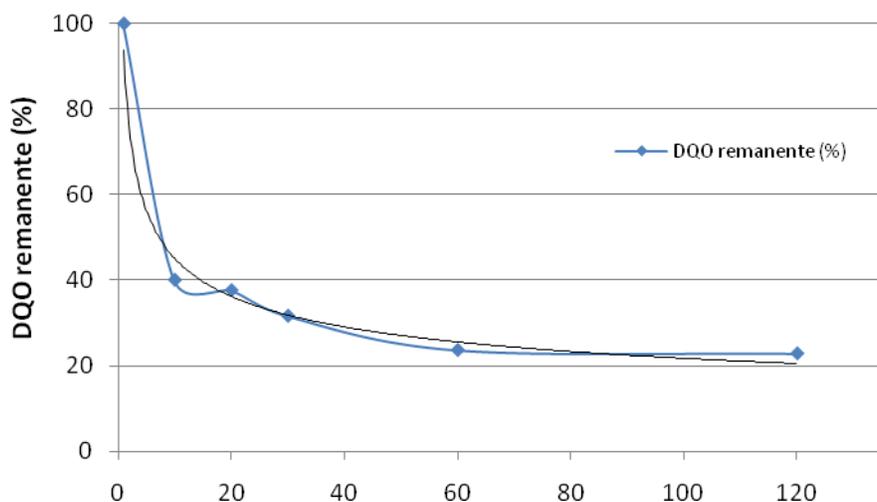
Tiempo (min)	DQO remanente (%)
1	100
10	40.2
20	35.3
30	32.5
60	24.7
120	23.2



De acuerdo con estos resultados, se determinó que una curva del tipo potencial con la ecuación representada por $y = 92.68x^{-0.312}$ fue la que más se ajustó a los datos con una $R^2 = 0.9754$. Por tanto, probando con tiempos mayores a los 60 min el % de carga orgánica remanente prácticamente se mantiene constante, lo que definió fijar un tiempo máximo de oxidación de 60 minutos.

Ensayo 2.

Tiempo (min)	DQO remanente (%)
	100
10	40
20	37.6
30	31.6
60	23.6
120	22.8



De igual manera, estos resultados muestran que una curva del tipo potencial con la ecuación representada por $y = 93.95 x^{-0.318}$ fue la que más se ajustó a los datos con una $R^2 = 0.9741$. Por tanto, probando con tiempos mayores a los 60 min el % de carga orgánica remanente prácticamente fue constante, con lo que se corroboró el tiempo de oxidación de 60 minutos.

ANEXO 3.

Determinación de peróxido residual (método yodométrico).

1. Pesar porciones de aproximadamente 0.033gr de H₂O₂.
2. Adicionar 50 mL de agua desionizada, 10 mL de solución ácido sulfúrico (20% v/v), de 10 a 15 mL de solución de yoduro de potasio al 1% y dos gotas de la solución de molibdato de amonio.
3. La mezcla se titula con tiosulfato de sodio 0.1N utilizando almidón como indicador.
4. La concentración del H₂O₂ se calcula con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ en peso de peroxio de hidrogeno. } \frac{V * [\text{Tiosulfato}] * 1.7}{M}$$

En donde:

V= Es el volumen de la solución de tiosulfato gastada

1.7= Es una constante

M= Es la masa o el peso en gr de la cantidad de H₂O₂. Valorada.

[Tiosulfato]= Es la concentración (N) de la solución de tiosulfato de sodio utilizada en la titulación.

ANEXO 4.

Diagrama del Tren de Tratamiento (DTI).

ANEXO 5 -Artículos-:

Artículo 1. “Physico-chemical treatment of type III leachates from the landfill in Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, Mexico”

Nota: Este artículo fue enviado a la revista *International Journal of Environmental Engineering (IJEE)*. Actualmente se encuentra en prensa.

Nájera Aguilar, H.¹; Castañón Glez., J.; Figueroa Gallegos, J. and Rojas-Valencia, M.N.

¹Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas. Escuela de Ing. Ambiental. Lib. Nte. Pte. 1150. C.P. 29000. Col. Lajas Maciel. Tuxtla Gtz., Chiapas, Méx. Tel. 01961-12 56033; E-mail: hnajera72@hotmail.com

Abstract

This Project set out to study the nature and composition of the leachate produced in the sealed off area of the landfill in the city of Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, Mexico. The leachate was found to be mature, type III leachate, as determined by its biodegradability, and therefore experiments using the coagulation-flocculation process were performed to treat the leachate. The two coagulants used were: ferric chloride (FeCl_3) and ferrous sulphate (FeSO_4), applied in different doses (1.4, 1.6 and 1.8 g/L), using 3 different pHs (4, 5 and 6), in a 3² experimental arrangement. In order to assess the efficiency of the process, the organic charge was quantified in terms of chemical oxygen demand (COD). The results showed that FeCl_3 was considerably more effective than FeSO_4 in the removal of organic matter. It was also observed that the best removal efficiencies measured in COD (67%) were obtained at pH 6 using a dose of 1.4 g/L of FeCl_3 , while the biodegradability index remained unchanged.

Keywords: Leachate type III; coagulation-flocculation; ferric chloride; ferrous sulphate; Mexico; physico-chemical treatment.

1 Introduction

The State of Chiapas has more than 118 sites for the end disposal of solid waste commonly known as “rubbish dumps”. More than 95% of these operate as open-air tips without any control whatsoever, thereby causing harm to the surrounding areas. The sites, whether controlled or uncontrolled, generate two types of emissions: gaseous and liquid. Gaseous emissions comprise mainly methane and carbon dioxide; whilst liquid emissions contain high concentrations of organic and inorganic pollutants, including humic acids, ammoniacal nitrogen, heavy metals and inorganic salts. (de Moraes and Zamora, 2005; Wiszniowski *et al.*, 2006; Luna *et al.*, 2007).

Article 5 section XVI of Mexican Official Standard NOM-083-SEMARNAT-2003 and the General Law for the Prevention and Integrated Management of Residues, define leachates as the “liquid that forms due to the reaction, flow or filtering of the materials making up the residues, which liquid contains dissolved or in suspension such substances as can infiltrate into the soil or drain off the sites where the residues are deposited, and can bring about contamination of the soil and bodies of water, causing their deterioration, and representing a potential hazard to human health and that of other living organisms”.

Deng and Englehardt (2007) state that when these liquids are not controlled, they can permeate through the soil reaching underground water supplies or mixing with bodies of surface water, contributing to the contamination of soil and of underground and surface water. At the current time, zero leachate management is the order of the day in the State of Chiapas, revealing the alarming lack of interest and scant awareness that has prevailed to date regarding one of the most complex, highly contaminating residues that is generated continuously within the state.

As with any polluting liquid that requires treatment, one of the very first steps is to analyze the liquid’s composition. In the case of leachates, given their heterogeneity and complexity, there are basic parameters to be considered when deciding on a system of treatment to be applied. Two of these parameters are BOD and COD, used to measure the organic charge, and to a large extent the relationship existing between these two defines the biodegradability of a leachate. Wang *et al* (2003) classify a leachate as poor in biodegradability when the relationship or index of biodegradability registers values from 0 to 0.17; by contrast other

authors define poor biodegradability as being when the value is less than 0.3 (Luna *et al.*, 2007; Deng, 2007a). This type of leachate is known as old or stabilized leachate. By contrast, when the index of biodegradability is higher than 0.3, the leachate is considered biodegradable and is known as a young leachate (typically less than two years old) (Deng, 2007b). For this reason, the first stage of treatment always recommendable for young leachates is the application of biological treatments; whereas physico-chemical processes are the best option (Kurniawan *et al.*, 2006) for old leachates.

Possible physico-chemical treatments are: coagulation and chemical oxidation; adsorption with activated carbon; chemical precipitation; and processes using a membrane (Amokrane *et al.*, 1997).

In treating leachates, coagulation has been used as a pre-treatment before the application of biological processes or as a cleaning stage to remove non-biodegradable organic components; or in schemes linked to advanced oxidation processes (Monje and Orta 2004). Renou *et al* (2008), report 15 studies from around the world conducted under the process of coagulation-flocculation, which have experimented with different coagulants such as aluminium sulphate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), ferric chloride (FeCl_3) and calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), seeking optimum experimental conditions in terms of pH, coagulant dose and speed of mixing. Removal efficiencies achieved (8-90% in COD) using one or two of these coagulants and other operating conditions have varied considerably. In the same way, in the coagulation-flocculation process the removal of other parameters has been evaluated, as presented by Aziz *et al.* (2007) who report high removal rates of suspended solids (95%) and color (90%), and average removal rates in terms of COD (43%), with the use of three types of coagulants.

The objective of this study was to evaluate the efficiency (measured in COD) of the process of coagulation in the removal of organic matter, as a means for treating leachates from the sealed off area at the site of end disposal (SED) in Tuxtla Gutiérrez, experimenting with different operating conditions and testing two different coagulants.

2 Materials and Methods

The leachates were collected in 2006 and 2008, from three sumps (Figure 1) located in the sealed off area (12 hectares) of the SED in Tuxtla Gutiérrez. The samples were refrigerated at 4°C until required for use. The methodology was based on current Mexican Standards for waste-waters, adapted to the behaviour of leachates.

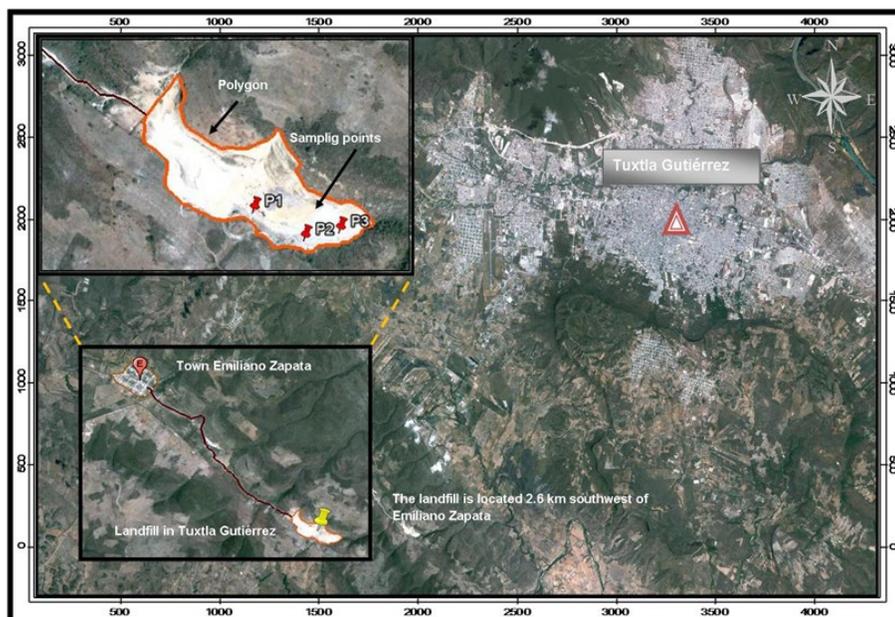


Figure 1. Location of the sampling points at the SED in Tuxtla Gutiérrez

The coagulation and flocculation experiments were carried out using PHIPPS and BIRD PB-700 brand JAR TESTER equipment, preparing 6 jars of 150 mL precipitate with flat stirring paddles (18.5 mm x 43.5 mm). Before starting the tests, the refrigerated samples were brought back to room temperature, stirred and filtered to remove any large solid particles that might have been present. The sample volume per jar was 100 mL.

Coagulating substances used were Fermont brand ferric chloride (FeCl_3) and ferrous sulphate (FeSO_4), varying the dose from 1.4 to 1.8 g/L, and the reaction pH values (4, 5 and 6), starting with the optimum conditions found by Monje and Orta (2004) for the process of coagulation with FeCl_3 . The tests were conducted in a 3^2 experimental arrangement for each coagulant, giving a total of 18 different treatments. Each treatment was conducted 10 times, totaling 180 repetitions.

The time and speed established for fast mixing were 80 seconds and 250 rpm, values close to those used by Castillo et al (2006). During the slow mixing period, the time set was 20 minutes at a speed of 30 rpm. Then the samples were left for 30 minutes to allow the sediment to settle.

After the resting period, volumes of about 10 mL were taken from 2 cm below the level of any floating surface material, to determine the final concentration of the organic charge in these aliquots of leachate, measured as chemical oxygen demand (COD). These determinations of COD were made by the closed reflux method (colorimetric method) taken from *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1992).

Removal efficiency as measured in COD was calculated using Equation (1) below, where C_i and C_f represent the initial and final concentrations of COD in mg/L, respectively.

$$\% \text{Removal} = [(C_i - C_f)/C_i] \times 100, \quad (1)$$

3 Results and Discussion

The results of the characterization of leachates from the sealed off area at the SED in Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, Mexico, are set out in Table 1, giving only the averages and the range of each together with its standard deviation. Table 1 also shows the values of organic matter registered, with averages in COD and BOD of 21424 and 3434 mg/L for the year 2006, and 6178 and 927 mg/L for the year 2008.

The differences in the organic charge can be attributed to the fact that in 2006 the site was still in operation, which obviously implies a combination of both young and old leachates. In fact the site began operating in 1995, and stopped accepting waste in the first quarter of 2008. Nevertheless, both time periods (2006 and 2008) produced a biodegradability index (BI) lower than 0.3, the key value at which to a large extent the type of leachate is defined, which in turn decides the type of treatment to which the liquid in question will be submitted.

Several authors (Luna *et al.*, 2007; Deng, 2007) take a reading of 0.3 as the point below which to classify a leachate as mature or type III, and therefore authors such as Aziz et al (2007) describe these leachates as barely biodegradable with the presence of recalcitrant

organic materials which are partially stable and biologically resistant. Similarly, the values registered for pH and alkalinity also indicated a leachate of type III, readings being in the range of 6.8-9.0 and 1020-12300 mg/L respectively (Wang *et al.*, 2003).

Table 1 Characteristics of the leachates from the sealed off area at the SED in Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, Mexico

Parameters	2006*				2008			
	Concentration (mg/L)				Concentration mg/L			
	Average	Min.	Max.	Standard Deviation	Average	Min.	Max.	Standard Deviation
pH	8.022	7.7	8.43	0.192	8.556	8.37	8.83	0.1730
COD	21424	7906	36922	32595	6177.8	4657.5	7102	84.273
BOD	3434	254	10832	11979	926.8	103.5	1301	36.069
BI	0.160	0.032	0.293	0.606	0.150	0.022	0.183	0.4359
Alkalinity	10011	6783	14613	2014	9134	8546	9769	427.6
TSS	559.3	75	1223	384.5	502.8	395.5	610	151.7
Iron	31.539	17.83	56.47	13.985	21.16	17.12	25.197	5.711
Nickel	1.092	0.79	1.49	0.186	1.640	1.4	1.88	0.339
Lead	0.244	0.165	0.364	0.062	1.851	0.477	3.225	1.943
Zinc	1.631	0.809	2.348	0.533	3.425	2.445	4.405	1.386
Copper	0.119	0.085	0.144	0.019	0.190	0.144	0.235	0.064
Cadmium	0.018	0.014	0.0282	0.004	nr	nr	nr	nr
Chromium	1.919	1.07	2.87	0.673	2.727	1.964	3.49	1.079

Min. =Minimum; Max. = Maximum; pH = Hydrogen Potential; BI = Biodegradability Index; TSS = Total Suspended Solids; nr = not reported. *(Cisneros *et al.*, 2007).

With regard to the presence of Total Suspended Solids (TSS), in this study a relatively high average concentration (503 to 559 mg L⁻¹) was found, compared to the values observed for

mature leachates by various authors such as Aziz *et al.* [13], Cabeza *et al.* [19] and Primo *et al.* [15], who reported TSS values ranging from 280 to 320 mg L⁻¹. However, the results of the present study were comparable to the 550 mg L⁻¹ found by Lei *et al.* [20] for the leachates from Shanghai landfill. It is very difficult to establish a range for the values of this parameter because its concentration depends on various factors, such as residues composition, compaction level, cover material characteristics and compaction, just to mention the main ones.

Where the concentrations of heavy metals were concerned, readings showed a certain similarity to those reported at other landfills during the methanogenic phase (Table 2). Particularly noteworthy were the high values for iron registered in the place of study (21.16-31.54 mg/L), values that are higher than those reported for the Curitiba landfill in Brazil, and even more so than those found at other landfills in Mexico, such as the landfill in Mérida, Yucatán, Mexico, with its value of 8.54 mg/L.

According to Nájera *et al.* (2007), the rocks that abound in the sealed off area of the SED in Tuxtla Gutiérrez, result from interactions between sandstone and limonites, and between shale and clayey limestone. As limonites are a group of iron minerals, this would explain the raised concentrations of iron in the leachate. However, what is remarkable about actually finding high iron levels is that Tuxtla Gutiérrez is not in any way an industrialized city.

Table 2 Concentration of heavy metals in mature leachates taken from different landfills

Parameter (mg/L)	Landfill (average values)			
	Bordo Poniente (Mexico) (Orta <i>et al.</i> ., 2006)	Mérida, Yuc. (Mexico) (Méndez <i>et al.</i> , 2008)	Jebel Chakir (Tunisia) (Tizaoui <i>et al.</i> , 2007)	Curitiba (Brazil) (Lopez and Peralta, 2005)
Iron	nr	8.54	nr	13.212
Nickel	nr	0.35	0.53	1.429
Lead	nr	0.03	nr	0.278
Zinc	0.44	0.59	0.94	1.059
Copper	0.19	0.063	0.14	0.362

Cadmium	0.13	0.0014	nr	nr
Chromium	2.42	nr	2.24	0.451

nr = not reported

When in the presence of leachates of this composition, authors such as Deng and Englehardt (2007 and Kurniawan et al (2006) recommend considering physico-chemical treatments as the first stage, and indeed this study did in fact try out the process of coagulation flocculation using ferrous sulphate and ferric chloride.

As the variables relevant to the process are the dose of coagulant and the pH, this study started out on the basis of a 3² experimental design as shown in Table 3, in other words, two factors and three levels giving the chemical oxygen demand as the response variable.

Table 3 Factorial design of 3² in the optimization of the coagulation-flocculation system with both coagulants

Variable	Levels		
	A	b	c
pH	4	5	6
Coagulant	1400 mg/L	1600 mg/L	1800 mg/L

The experiments were conducted with samples of leachates diluted to an initial concentration of COD in the order of 1100±50 mg/L (Table 4). From the same table it can be observed that in all of the experiments carried out, of the two coagulants tested, FeCl₃ was on average five times more effective than FeSO₄ in the removal of organic matter measured as COD; and that of the pH values tested, the greatest removal efficiencies were registered at pH 6 accompanied by the lowest dose of FeCl₃. These results coincide in part with findings reported by Aziz et al (2007) as regards the superiority of FeCl₃ over FeSO₄ in the removal of organic matter, giving greatest removal efficiencies at pH 6. However, the greatest efficiency those authors report is 44.7% of COD, starting with a dose and initial concentration of 2500 and 2980 mg/L of coagulant and COD respectively. By contrast, removal efficiencies in COD

achieved during the present study were 67.3%. This value is similar to the one obtained by Monje-Ramirez and Orta de Velásquez (2004) who reported a 67% removal efficiency in terms of COD using FeCl₃ as coagulant, evidencing the effectiveness of the coagulation-flocculation process in the removal of the organic load of mature leachates as well as the viability of its application as pre-treatment stage within a physico-chemical system, as the results of various researches have shown (Tatsi *et al.* 2003; Rivas *et al.* 2004; Renou *et al.* 2008; Mariam and Nghiem 2010).

Table 4 Effect of pH and coagulant dose on the removal of COD

pH	Coagulants	FeCl ₃	FeSO ₄	FeCl ₃	FeSO ₄	FeCl ₃	FeSO ₄
	Dose (mg/L)	1400	1400	1600	1600	1800	1800
4	[COD] initial (mg/L)	1030	1086	1030	1086	1078	1086
	[COD] final (mg/L)	555	993.3	552	956.7	590	973.6
	% Removal	46.1	8.5	46.4	11.9	45.3	10.3
5	[COD] initial (mg/L)	1030	1086	1132	1086	1132	1086
	[COD] final (mg/L)	497	973.6	590	976.4	560	939.9
	% Removal	51.8	10.3	47.9	10.1	50.5	13.5
6	[COD] initial (mg/L)	1105	1086	1138	1086	1138	1086
	[COD] final (mg/L)	361	984.3	400	937	460	956.7
	% Removal	67.3	9.3	64.9	13.7	59.6	11.9

Moreover, a variance analysis was conducted and it was observed that 60% (n=90) of the data showed variability and that pH 6 was significantly different ($p=3.3 \times 10^{-19}$) from the other two levels (figure 2), that also occurred with regard to the interaction between treatments (figure 3), upon observing that all combinations at pH 6 showed significant differences ($p=0.137$) versus the rest of the combinations at pH 4 and 5. Thus, the best removal efficiencies were obtained at pH 6 with the lowest coagulant concentration.

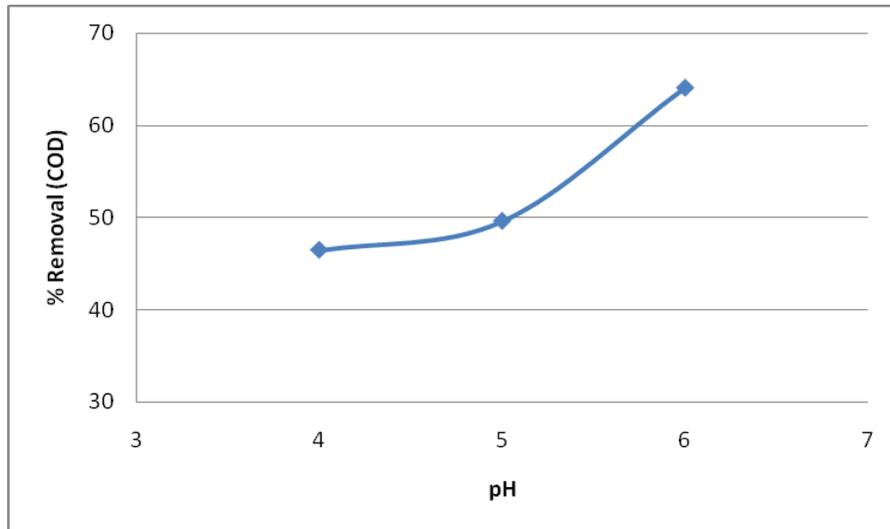


Figure 2. Graphs of averages (\pm standard error), for the treatment with pH.

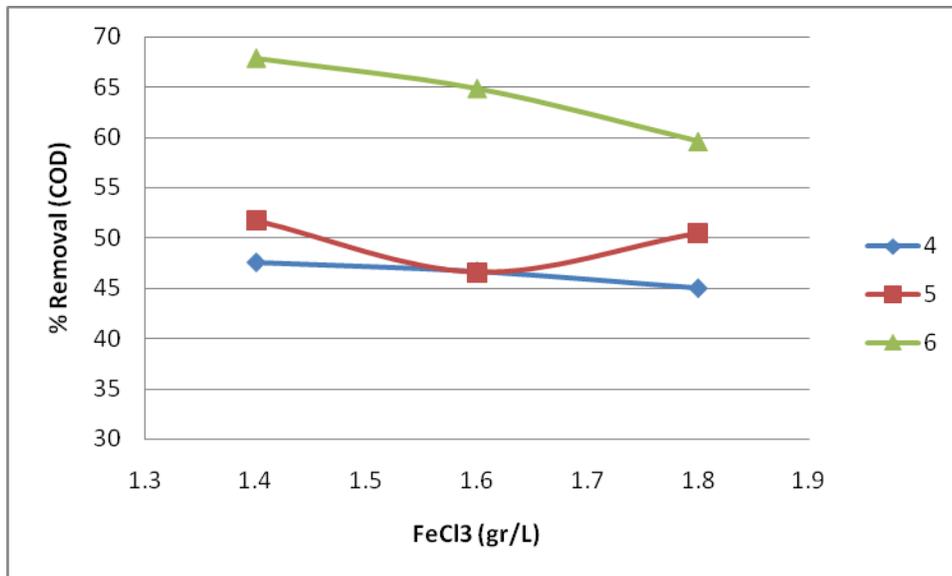


Figure 3. Graphs of averages (\pm standard error), interaction between treatments.

Observing the results obtained at pH 6, it can be seen that removal efficiencies were greater at a lower concentration of coagulant. Therefore additional experiments were performed using the same conditions of pH, but varying the dose of FeCl₃ downward. The results are set out in Figure 4.

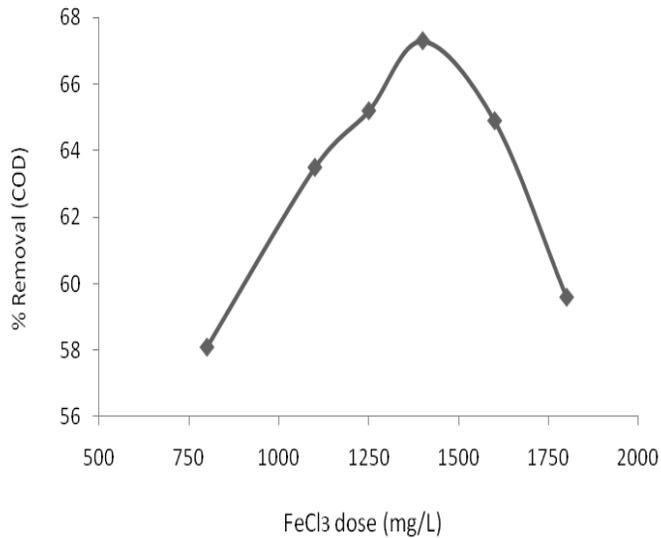


Figure 4. Removal efficiencies in COD at pH 6 but at different doses of FeCl₃

The graph shows that with lower doses of coagulant (1100 mg/L), the removal efficiencies in COD continue to be acceptable (about 63%), a value close to the maximum achieved. This would justify the utilization of as much as 22% less coagulant.

With regard to the BI determined on the effluent of the best treatment, there were no changes upon maintaining it at 0.15 as at the beginning of the process. This can be attributed to the fact that in the coagulation process the colloidal particles mainly removed are fuming substances (O'Melia *et al.* 1999), and thus it can be expected that there will not be recalcitrant compound transformation to more biodegradable forms.

4 Conclusions

The process of coagulation-flocculation applied to the mature leachates from the SED in Tuxtla Gutiérrez, demonstrated that the process was effective in the removal of organic charge measured as COD when FeCl₃ was used as the coagulant; and that the best removal

efficiencies (67%) were obtained at pH 6 using a dose of 1.4 gr/L, under the conditions of 250 and 30 rpm for fast and slow mixing respectively.

When FeSO₄ was used as the coagulant in the removal of recalcitrant organic matter, results were poor, producing only 10% removal on average.

According to the BI value constant behavior observed in the coagulation-flocculation process, the removal of the organic load can be attributed basically to the dragging of humic colloidal particles the chemical structure of which are not subjected to transformation.

This project demonstrates that the process of coagulation-flocculation can be applied as a pre-treatment in an integrated treatment system for the mature leachates from the area of study.

References

- Amokrane, A., Comel, C., Veron, J. (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Research*. **31(11)**. 2775-82.
- Aziz, H., Alias, S., Assari, F., Adlan M. (2007). The use of alum, ferric chloride and ferrous sulphate as coagulants in removing suspended solids, color and COD from semi-aerobic landfill leachate at controlled pH. *Waste Management & Research*. **25**. 556-565.
- Cabeza, A., Urtiaga, A., Rivero, M., Ortiz, I. (2007). Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. **144**. 715-719.
- Castillo, B., Salazar, G., Méndez, N., Sauri, R. (2006). Remoción de metales pesados en el lixiviado de un relleno sanitario mediante un tratamiento fisicoquímico. *XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales*. [Heavy Metals Removal from Landfill Leachates through Physico-Chemical Treatment. XV National Congress of Sanitary Engineering and Environmental Sciences.] 1-12 (2006).
- Cisneros, P., Ventura, C., Meza, G., Chávez, M., Colado, A., Castañón, G., (2007). Composición fisicoquímica de los lixiviados generados en el basurero municipal de

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. [Composition physico-chemical of leached, generated in Tuxtla Gutiérrez, Chiapas]. *Bol. Soc. Quím.* **1**. 39-41. .

Deng, Y., Englehardt J. (2007). Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*. **40**. 3683-3694.

Deng, Y. (2007). Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. **146**. 334-340

Deng, Y. (2007b). Physicochemical removal of organic contaminants in municipal landfill leachate. *In: Landfill Research Focus*. Editor: Ernest C. Lehmann pp. 5-26.

Kurniawan, T., Lo, W., and Chan, G. (2006). Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. B129. 80-100.

Lei, Y., Shen, Z., Huang, R., and Wang, W. (2007). Treatment of landfill leachate by combined aged-refuse bioreactor and electro-oxidation. *Water Research*. **41**. 2417-2426.

Lopez, J., and Peralta, P. (2005). Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*. B123. 181-186.

Luna, Y., Otal, E., Vilches, L., Vale, J., Querol, X., Fernández, C. (2007). Use of zeolitised cal fly ash for landfill leachate treatment: A pilot plant study. *Waste Management*. **27**. 1877-1883.

Mariam, T. and Nghiem, L. (2010). Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes. *Desalination*, 250 (2), 677-681.

Méndez, M., Novelo, L., Coronado, P., Castillo, B., & Sauri, R. (2008). Remoción de materia orgánica y metales pesados de lixiviados por flotación con aire disuelto. [Removal of Organic Material and Heavy Metals from Leachates by means of Flotation with Dissolved Air] *Revista Ingeniería*. **12-1**. 13-19.

- Monje, R. & Orta, de V. (2004). Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes. *Water Research*. **38**. 2359-2367.
- de Morais, J.L. and Zamora, P.P. (2005). Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *J. Hazard. Mater.* **B123**. 181-186.
- Nájera, A., Escobar C., and Vera, T. (2007). Diagnóstico ambiental de los SDF de RSU y de ME de las ciudades de Tuxtla Gutiérrez y SCLC. Informe Técnico. [Environmental Diagnosis of Final Disposal Sites of Urban Solid Wastes and Wastes Requiring Special Management of the Cities of Tuxtla Gutierrez and SCLC, Technical Report]. PROY-C03-070, CHIS-2005-COCyTECH.
- Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003. "Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un Sitio de Disposición Final de Residuos Sólidos Urbanos y de Manejo Especial". ["Official Mexican Standard NOM-083-SEMARNAT-2003 "Specifications of environmental protection for the selection of the site, design, construction, operation, monitoring, closure, and complementary works of a site for final disposal of urban solid wastes and wastes requiring special handling"]. 20 de Octubre de 2004.
- O'Melia, C.R., Becker, W.C. and Au, K.K. (1999). Removal of humic substances by coagulation, *Water Sci. Technol.* **40 (9)**. 47-54.
- Orta, de V., Rojas, V., Yañez, I., Monje, I., & Londoño, J. (2006). Alternativa de tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios en plantas de aguas residuales urbanas. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales*. [Alternative Treatment of Landfill Leachates in Urban Wastewater Treatment Plants. Journal AIDIS of Engineering and Environmental Sciences]. Vol. 1. Núm.1.
- Primo, O., Rueda, A., Rivero, M., and Ortiz I. (2008). An Integrated process, Fenton reaction – ultrafiltration, for the treatment of landfill leachate: Pilot plant operation and analysis. *Ind. Engineering Chemical Research*. **47**. 946-952.

- Renou, S., Givaudan, J., Poulain, S., Dirassouyan, F., & Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* **150**. 468-493.
- Rivas, F., Beltrán, F., Carvalho, F., Acedo, B., and Gimeno, O. (2004). Stabilized leachate: sequential coagulation-flocculation+chemical oxidation process, *J. Hazard. Mater.* **B116**. 95-102.
- Tatsi, A., Zouboulis, A., Matis, K. and Samaras, P. (2003). Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates, *Chemosphere*, **53** (7), 737-744. .
- Tizaoui, C., Bouselmi, L., Mansouri, L. & Ghrabi, A. (2007). Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials*. **140**. 316-324.
- Wang, F., Smith, D., & El-din, M. (2003). Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review. *Environmental Eng. Sci.* **2**: 413.127.
- Wiszniewski, J., Robert, D., Gorska, J., Miksch, K., Weber, J. (2006). Landfill leachate treatment methods: A review. *Environ Chem Lett*.

Artículo 2: “PHYSICOCHEMICAL TREATMENT (COAGULATION-FLOCCULATION-FENTON) OF MATURE LEACHATES FROM TUXTLA GUTIERREZ, CHIAPAS LANDFILL”

Nota: Este artículo fue enviado a la revista *Journal of Environmental Engineering and Management (JEEAM)*. Actualmente se encuentra en prensa y se adjunta carta de aceptación.

H. A. Nájera Aguilar¹, R. A. Vázquez Sánchez¹, R. F. Gutiérrez-Hernandez², R. Bello-Mendoza³ y M. N. Rojas-Valencia⁴

¹Escuela de Ing. Ambiental, Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas. Lib. Nte. Pte. 1150. Col. Lajas Maciel. Tuxtla Gtz., Chis, Méx. hajera72@hotmail.com

²Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Tapachula.

³El Colegio de la Frontera Sur – Unidad Tapachula, Chiapas.

⁴Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, C.U. nrov@pumas.iingen.unam.mx

ABSTRACT

Mature leachates are a significant cause of soil and water contamination because they still contain high organic loads of recalcitrant materials that can be quantified with fast determination parameters such as Chemical Oxygen Demand (COD). The application of a physicochemical process is normally insufficient to remove the organic load from these liquids. The objective of the study was to evaluate removal efficiencies in terms of COD in mature leachates from the Tuxtla Gutierrez landfill applying a physicochemical Coagulation-Flocculation-Fenton system. In the first stage, ferric chloride (FeCl_3) and ferrous sulfate (FeSO_4) coagulants were used at different doses (2.2, 2.6 and 2.8 g L⁻¹) and pH values (4, 5 and 6) in a 2x3x3 experimental arrangement. This effluent was treated in a second stage (Fenton), testing several mass ratios, ranging from 1 to 3, of the oxidant to the catalyst ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), maintaining fixed the catalyst dose (0.4342 g L⁻¹ Fe²⁺). The tests were performed under a 3² factorial design at various pH values (2.5, 3.0 and 3.5) and H₂O₂ doses (300, 550 and 800 mg L⁻¹). The oxidation and flocculation stages were performed at 135 rpm during 80 minutes and at 20 rpm during 20 minutes, respectively. The highest COD removal (65.5%) in the coagulation-flocculation process was obtained with 2.2 g L⁻¹ of FeCl₃ at pH = 6. With the

best treatment Fenton reached 70% COD removal at pH 2.5 and 800 mg L⁻¹ of H₂O₂. The tests under this physicochemical system are the first application to recalcitrant leachates in Mexico, reaching a 90% global efficiency and improving the biodegradability index by 64% from 0.14 to 0.23.

Keywords: Biodegradability; mature leachate; advanced oxidation process; physicochemical treatment.

INTRODUCTION

The State of Chiapas, Mexico has more than 118 sites for solid waste end disposal (commonly known as "rubbish dumps"). More than 95% of them operate as open-air tips without any control whatsoever, thereby causing harm to the surrounding areas. These sites, whether controlled or uncontrolled, generate gaseous and liquid emissions. Gaseous emissions comprise mainly methane and carbon dioxide, while the liquid emissions come from the composition heterogeneous wastes and are denominated leachates. Said liquids contain all types of contaminants, many of them in high concentrations, and are thus extremely complex and difficult to treat [1]. Leachates contain high concentrations of organic and inorganic pollutants, including humic acids, ammoniacal nitrogen and heavy metals, as well as inorganic salts [2,3].

According to Deng and Englehardt [4], when these liquids are not controlled, they can permeate through the soil reaching underground water supplies or mixing with bodies of surface water, contributing to the contamination of soil and underground and surface water. At the current time, zero leachate management is the order of the day in the State of Chiapas, revealing the alarming lack of interest and scant awareness that has prevailed to date regarding one of the most (if not the most) complex and highly contaminating residues continuously generated within the state [5].

Generally speaking, leachate biodegradability is determined based on the biochemical oxygen demand to chemical oxygen demand (BOD/COD) ratio. Wang *et al.* [6] classify a leachate as poorly biodegradable when the ratio or biodegradability index (BI) ranges from 0 to 0.17; while others consider values below 0.3 [1,7]. This type of leachate is known as old or stabilized leachate. By contrast, when the biodegradability index is higher than 0.3, the leachate is considered biodegradable and is known as a young leachate (typically less than two years old) [8]. For this reason, the always recommendable first treatment stage for young

leachates is the application of biological treatments; whereas physicochemical processes are the best option for old leachates [9].

Among the physicochemical treatments the coagulation-flocculation, adsorption with activated carbon, chemical precipitation, processes with membrane and chemical oxidation [10] are preferred, the Advanced Oxidation Processes (AOP) being especially preferred.

In treating leachates, coagulation has been used as a pre-treatment before the application of biological processes or as a cleaning stage to remove non-biodegradable organic components, or in schemes linked to AOP [11]. Renou *et al.* [12] report 15 studies of the coagulation-flocculation process from around the world, in which different coagulants such as aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), ferric chloride (FeCl_3) and calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) have been tested, seeking optimum experimental conditions in terms of pH, coagulant dose and mixing speed. The removal efficiencies achieved (8-90% in terms of COD) using one or two of these coagulants as well as the operating conditions have varied considerably. In the same way, in the coagulation-flocculation process the removal of other parameters has been evaluated, as presented by Aziz *et al.* [13] who report high removal rates of suspended solids (95%) and color (90%), and average removal rates in terms of COD (43%), with the use of three types of coagulants.

AOP have started to be tested in the last two decades with good efficiencies when the organic matter in the leachate is little biodegradable [2, 6, 13]. For instance, Zhang *et al.* [14] reports removal efficiencies in terms of COD above 60% through the Fenton process. In the same way, Deng [7] tested organic matter contamination removal in terms of COD using a Fenton oxidation process, reporting efficiencies above 60%. With regard to the physicochemical systems applied to mature leachates, the AOP and other physicochemical processes have shown very high efficiency, such as stated by Primo *et al.* [15] conducting tests with an integrated process (Fenton reaction – Ultrafiltration), where 80% removals in terms of COD were reached, value similar to 78% removal in terms of COD reported by other authors [11] in a coagulation – ozonation integrated system.

Based on the above described studies and taking into account the need to treat leachates and their specificity, the objective of this study is to evaluate the efficiency of a physicochemical system (coagulation – flocculation – Fenton), seeking the optimum operating conditions for the removal of organic matter measured in terms of COD and the BI evolution, for stabilized leachates of Tuxtla Gutierrez landfill under various operation conditions, and with two different coagulants for the first stage, while the Fenton reaction was

used in the second stage. The tests under this physicochemical system represent the first application to recalcitrant leachates in Mexico.

MATERIALS AND METHODS

Monthly, from May to December 2008, leachates were collected from three sumps located in the sealed off area (12 hectares) of the landfill in Tuxtla Gutierrez (Figure 1), located at the geographic coordinates 93°11'59.74" west longitude and 16°39'44.56" north latitude. The samples were refrigerated at 4°C until required for use. In the analytical determinations, BOD₅ was performed through the quantification of the difference between the initial dissolved oxygen concentration and the concentration after five days incubation at 20±1°C. COD was quantified using the closed reflux micro method, digesting the sample at 150 °C during 2 h. The sample was read in a UV/Vis spectrophotometer (SQ-2800 Cole Parmer) at 600 nm. Acidity and alkalinity were determined using the volumetric method, acidity was titered with 0.1 N sodium hydroxide and the alkalinity with 0.02 N sulfuric acid. The determination of heavy metals was made using an atomic absorption spectrophotometer, trademark VARIAN Spectr-AA 220 model under the flame technique. These analyses were performed following the standard method [16]. Total organic carbon was determined using a total organic carbon analyzer (TOC-V_{CSH/CSN}, Shimadzu Co.).

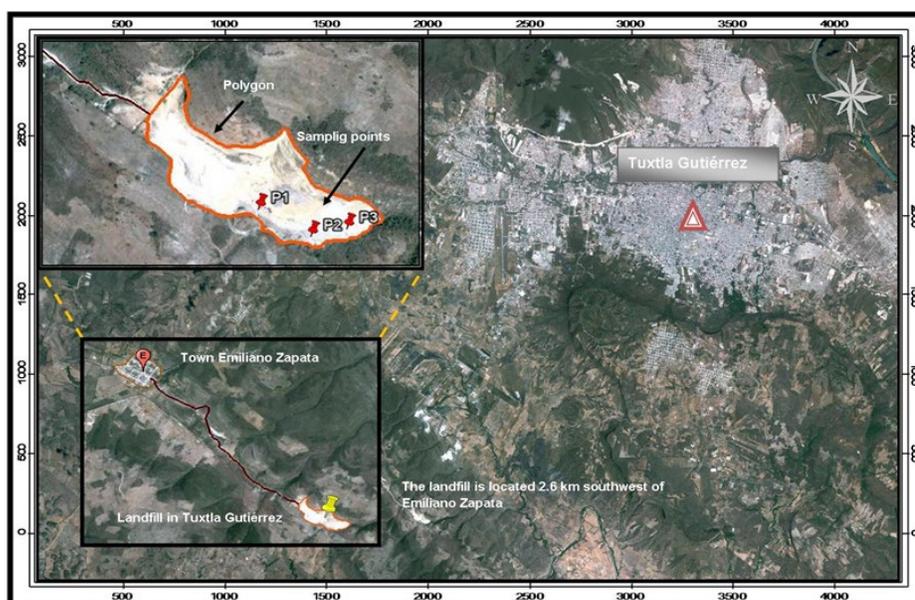


Figure 1. Location of the sampling points in the landfill of Tuxtla Gutierrez.

The coagulation, flocculation and Fenton System experiments were conducted using PHIPPS and BIRD PB700 brand JAR TESTER equipment, preparing 6 jars of 150 mL precipitate whose contents was stirred with Rushton type flat stirring paddles (18.5 mm x 43.5 mm). Before starting the tests, the refrigerated samples were brought back to room temperature, stirred and filtered to remove any eventual large solid particles. Sample volume per jar was 100 mL.

Fermont trademark ferric chloride (FeCl_3) and ferrous sulfate (FeSO_4), both analytic reactive grade were used as coagulants. The evaluating concentrations of both coagulants (2.2, 2.6 and 2.8 g L^{-1}) were established after performing preliminary tests starting from the conditions found by Monje and Orta [11]. The reaction pH values were 4, 5 and 6. Thus, the tests conducted followed a $2 \times 3 \times 3$ factorial design, giving a total of 18 different treatments. Of each treatment, ten repetitions were made, totaling 180 runs.

Fast mixing conditions were 80 seconds and 250 rpm, values close to those used by Mendez *et al.* [17]. Slow mixing conditions were 20 minutes and 30 rpm in order to favor floccules aggregation [18]. Then the samples were allowed to rest for 30 minutes for sediment settlement. After the resting period, volumes of about 10 mL were taken 2 cm below the level of any supernatant material. The final concentration of the organic load in these leachate aliquots was measured as chemical oxygen demand (COD). Initial COD readings in the leachate samples showed a concentration of $2400 \pm 100 \text{ mg L}^{-1}$. All the repetitions were adjusted to these values.

The removal efficiency in terms of COD was calculated using Equation (1) below, where C_i and C_f represent the initial and final COD concentrations in mg L^{-1} , respectively.

$$\% \text{ Removal} = [(C_i - C_f)/C_i] \times 100 \quad (1)$$

The pretreated effluent derived from the most efficient treatment was subjected to a Fenton reaction in a second stage, as described hereinafter:

Preliminary tests identified that the best removal levels are reached with pH values ranging from 2.5 to 3.5 in the reaction medium. Taking this into account, all the following tests were performed at pH 2.5, 3.0 and 3.5. 10% sulfuric acid (H_2SO_4) was used for pH adjustment purposes.

With regard to the Fenton reagents, various oxidant to catalyst ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) mass ratio were

used, ranging from 1 to 3, conserving as fixed value the catalyst dose ($0.4342 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$). In this way, in order to establish the most appropriate conditions for organic matter removal and taking into account the oxidant and the pH as factors, three level experiments were run in a 3^2 factorial design. Ten repetitions were made of each treatment, totaling 90 runs.

In the oxidation stage, the jar test equipment was adjusted at a stirring speed of 135 rpm for 80 minutes.

Then, the pH of the solution was adjusted to values ranging from 7 to 8 with sodium hydroxide (NaOH) 2 M to facilitate the flocculation process that was performed during 20 minutes at 20 rpm.

The floccules formed were separated during 1 hour in a test tube. Afterwards, about 10 ml of sample were taken 2 cm below the supernatant level, and warmed in a water bath during 30 minutes at 50°C to remove any residual H_2O_2 from the solution [7]. Once this sample reached room temperature, COD and TOC were determined. As in the coagulation-flocculation process, removal efficiency in terms of COD was obtained using equation (1).

Finally, the results generated in both stages were analyzed through a 2-way variance using the JMP 5.1 statistics package.

RESULTS AND DISCUSSION

In 2006, the site in question was still operating and Cisneros *et al.* [19] performed monthly samplings of the leachates produced there. For the current project, a series of samples were taken, throughout an 8-month period in 2008, when the site had already been closed. The main results of both periods are shown in Table 1.

Table 1. Characteristics of the leachates from the sealed off area of the landfill in Tuxtla Gutierrez, Chiapas, Mexico.

Parameters	2006 [19]				2008			
	Concentration (mg L ⁻¹)			Standard Deviation	Concentration (mg L ⁻¹)			Standard Deviation
	Average	Minimum	Maximum		Average	Minimum	Maximum	
pH	8.022	7.7	8.42	0.192	8.556	8.37	8.83	0.173
BI	0.160	0.010	0.470	0.183	0.146	0.02	0.19	0.053
Alkalinity	10011	6783	14613	2014	9134	8546	9769	427.6
TSS	559.3	75	1223	384.5	502.8	395.5	610	151.7
Iron	31.539	17.83	56.47	13.985	21.16	17.12	25.197	5.711
Nickel	1.092	0.79	1.49	0.186	1.640	1.4	1.88	0.339
Lead	0.244	0.165	0.364	0.062	1.851	0.477	3.225	1.943
Zinc	1.631	0.809	2.348	0.533	3.425	2.445	4.405	1.386
Copper	0.119	0.085	0.144	0.019	0.190	0.144	0.235	0.064
Cadmium	0.018	0.014	0.0282	0.004	nr	nr	nr	nr
Chromium	1.919	1.07	2.87	0.673	2.727	1.964	3.49	1.079

pH = Hydrogen Potential; BI = Biodegradability Index; TSS = Total Suspended Solids; nr = not reported.

For both periods, the results show a biodegradability index (BI) below 0.3, a very important value because it defines to a great extent the leachate type and treatment to which it has to be submitted. According to Luna *et al.* [1], Wang *et al.* [6] and Deng [7], values below 0.3 refer to a mature or type III leachate and thus authors such as Aziz *et al.* [13] classify it as little biodegradable with the presence of partially stable and biologically resistant recalcitrant organic materials, such as a humic and fulvic acid as well as various salts [2].

Similarly, Wang *et al.* [6] report the characterization of mature leachates in more than 20 works performed in different parts of the world, with BI below 0.3 and pH and alkalinity values ranging from 6.8 to 9.0 and 1,020 to 12,300 mg L⁻¹ of CaCO₃, respectively. In the case of the present work, BI values are below 0.3 and average pH values (8.02-8.55) and alkalinity values (9,134-,10,011) are also within ranges corresponding to mature leachates.

With regard to the presence of Total Suspended Solids (TSS), in this study a relatively high

average concentration (503 to 559 mg L⁻¹) was found, compared to the values observed for mature leachates by various authors such as Aziz *et al.* [13], Cabeza *et al.* [20] and Primo *et al.* [15], who reported TSS values ranging from 280 to 320 mg L⁻¹. However, the results of the present study were comparable to the 550 mg L⁻¹ found by Lei *et al.* [21] for the leachates from Shanghai landfill. It is very difficult to establish a range for the values of this parameter because its concentration depends on various factors, such as residues composition, compaction level and cover material characteristics, just to mention the main ones.

Now then, the heavy metal levels showed some similarity with the ones reported for other landfill in methanogenic phase (Table 2). However, the high iron values registered at the place of the study (21.16-31.54 mg L⁻¹) were above the values (6.5-13.2 mg L⁻¹) found in other landfills around the world [2, 22, 23, 25].

According to Najera *et al.* [5], the rocks that abound in the sealed off area of the landfill in Tuxtla Gutierrez result from interactions between sandstone and limonites, and between shale and clayey limestone. As limonites are a group of iron minerals, this could explain the raised concentrations of iron in the leachate. However, what is remarkable about actually finding high iron levels is that Tuxtla Gutierrez cannot be defined in any way as an industrialized city.

Table 2. Heavy metal concentration in mature leachates from different landfills

Parameter (mg L ⁻¹)	Landfill (average values)				
	Curitiba (Brazil) [2]	Mer, Yuc. (Mexico) [22]	Landfill sites (Swedish) [23]	Jebel Chakir (Túnez) [24]	Shalu (Taichung, Taiwan) [25]
Iron	13.212	8.54	6.5	nr	8.1
Nickel	1.429	0.35	0.031	0.53	0.17
Lead	0.278	0.03	0.0044	nr	<MDL
Zinc	1.059	0.59	0.066	0.94	0.31
Copper	0.362	0.063	0.023	0.14	0.23
Cadmium	nr	0.0014	0.0004	nr	<MDL
Chromium	0.451	nr	0.0153	2.24	0.77

nr = not reported; MDL = method detection limit (0.01 mg L⁻¹)

Based on the above and specifically with regard to the basic parameters (pH, alkalinity, BI, etc.), [6], it was defined as a type III leachate, better known as mature or old leachate. Authors such as Deng and Englehardt [4], Kurniawan *et al.* [9] recommend physicochemical processes as first stage for the treatment of said liquids and thus, the leachate in question was treated with a physicochemical system, coagulation-flocculation using FeSO₄ and FeCl₃ in the first stage, and Fenton reaction in the second stage.

For the first stage, the average removal efficiencies obtained in each treatment and per coagulant are shown in Table 3 based on a 2x3x3 experimental arrangement.

Table 3. Removal efficiencies in terms of COD obtained for each treatment in the coagulation-flocculation process.

Dose (g L ⁻¹)	FeCl ₃			FeSO ₄		
	pH 4	pH 5	pH 6	pH 4	pH 5	pH 6
2.2	43.8±2.96	47.7±2.91	65.5±2.60	8.4±0.75	10.1±0.60	9.3±0.94
2.6	46.4±3.39	47.9±4.91	64.9±2.75	11.9±1.86	10.1±1.16	13.7±1.17
2.8	45.3±4.50	50.5±3.10	59.6±5.00	10.3±1.17	13.5±1.56	11.9±0.84

The results of Table 3 show that all the FeCl₃ treatments reached removal levels above 40%, much higher than the ones registered with FeSO₄ (around 10%). Among the tested pH values, pH 6 registered the highest removal efficiencies (65.5%), together with the lowest FeCl₃ dose (2.2 g L⁻¹). These results coincide partially with the ones reported by Aziz *et al.* [13] with regard to the superiority of FeCl₃ versus FeSO₄ in terms of the removal of organic material and better removal efficiencies at pH 6. However, the best efficiency in terms of COD reported by Aziz *et al.* [13] was 44.7% starting with an initial dose and concentration of 2500 and 2980 mg L⁻¹ of coagulant and COD, respectively, while in the present study, the removal efficiencies in terms of COD reached 65.5%. This value is similar to the one obtained by Monje and Orta [11] who reported a 67% removal efficiency in terms of COD using FeCl₃ as coagulant, evidencing the effectiveness of the coagulation-flocculation process in the removal of the organic load from mature leachates as well as the viability of its application as pre-treatment stage within a physicochemical system, as the results of various researches have

shown [12, 26-28].

The major effectiveness of FeCl₃ in the coagulation-flocculation process can be attributed to the fact that colloidal state contaminating particles precipitate better with higher charge electrolytes [29]. For this reason the hydroxide-metal complexes formed by Fe³⁺ according to equation 2 [30] can be more efficient than the hydroxide-metal complexes formed by Fe²⁺, and thus the insoluble hydroxide formed trap the neutralized colloids facilitating their decantation. The acid formed reacts with the still high bicarbonate alkalinity in the leachate. The above also explains why the floccules formed upon using FeCl₃ are larger than the ones obtained using FeSO₄ as coagulating agent, and this favors a larger removal of contaminants through precipitation, as shown by the optic microscopy studies performed by Soto *et al.* [31].



Moreover, a variance analysis was conducted (for major coagulant) and it was observed that 60% (n=90) of the data showed variability and that pH 6 was significantly different ($p=3.3 \times 10^{-19}$) from the other two levels (figure 2a), that also occurred with regard to the interaction between treatments (figure 2b), upon observing that all combinations at pH 6 showed significant differences ($p=0.137$) versus the rest of the combinations at pH 4 and 5. However, in the case of the doses used according to the results shown in Table 4 and their statistical analysis, there were no significant differences ($p=0.741$) among the three dose levels. Thus, the best removal efficiencies were obtained at pH 6 with the lowest coagulant concentration (2.2 g L⁻¹).

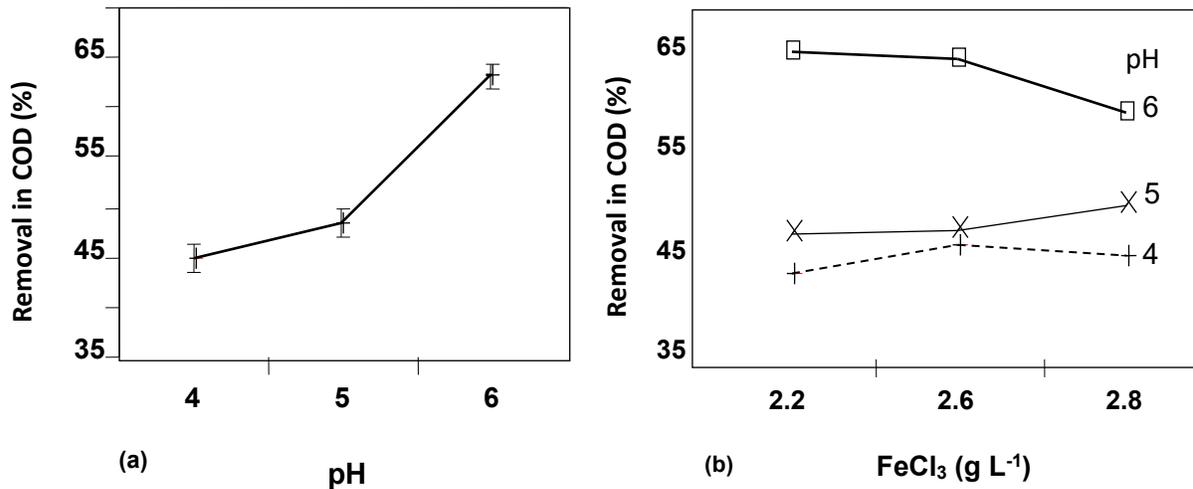


Figure 2. Graphs of averages (\pm standard error): (a) For the treatment with pH; (b) Interaction between treatments.

With regard to the BI determined on the effluent of the best treatment, no changes were observed and it remained at 0.14 as at the beginning of the process. This can be attributed to the fact that in the coagulation process the colloidal particles that are mostly removed are humic substances [32] and it can thus be expected that there will not be recalcitrant compound transformation to more biodegradable forms.

The effluent of best treatment with FeCl₃ (2.2 g L⁻¹) was subjected in a second stage to an advanced oxidation process (Fenton reaction). The average results obtained for each treatment are shown in Table 4 with a 3² factorial design.

Table 4. Effect of pH and H₂O₂ dose on removal efficiency in terms of COD in the Fenton process.

pH	H ₂ O ₂ Dose (mg L ⁻¹)		
	300	550	800
	Removal efficiency in term of COD (%)		
2.5	48.92±8.44	49.44±9.39	69.96±3.01
3.0	24.50±5.99	29.50±6.90	39.55±8.00
3.5	25.33±8.00	26.18±4.34	34.01±6.57

The results show that the best removal efficiencies were obtained with the lowest pH value (2.5) for all the treatments, obtaining the best removal efficiency in terms of COD (69.96%) with the highest oxidant dose (800 mg L⁻¹). As in the case of the first stage, the pH showed a strong influence on the process.

The low pH value is outside the range (3.0 to 6.0) reported by Wang *et al.* [6] and outside the optimum values (pH=3) reported by Kim *et al.* [33] and Kim *et al.* [34] but coincides with the value reported by Zhang *et al.* [14]. Moreover, the comment expressed by Zhang *et al.* with regard to the fact that the pH is one of the most influential factors in the Fenton process was corroborated. Thus, for example, if the pH is below its optimum value, the process oxidation can be inhibited because of the H⁺ excess competition for hydroxyl radicals ([•]OH) [35].

Now then, if the pH is above the optimum value, especially in the case of values close to neutral, even more inhibition mechanisms can occur. One of the main inhibition mechanisms is related to the competing effect exhibited by some compounds such as carbonates (CO₃²⁻) and bicarbonates (HCO₃⁻) because they react easily with [•]OH according to equations 3 and 4 proposed by Buxton *et al.* [36].



With regard to the H₂O₂/Fe²⁺ ratio, it can be observed that the best results are reached when the molar ratio was 3, which coincides with what is reported by Deng [7] who comments that the oxidation efficiency of the Fenton process diminishes when the molar ratio is <3 owing to

the increase of the competing effect of Fe^{2+} for $\cdot\text{OH}$, as shown in equation 5.



The removal efficiency reached (70%) was high compared to removal values reported in the literature for mature leachates under the Fenton process, such as in the case of the research performed by Deng [7] and Zhang *et al.* [14] who obtained 61% removal in terms of COD, or Kim and Huh [37] who reported a 69% removal.

In this stage, a variance analysis was performed, in which it was found that 78% ($n=90$) of the data presented variability, and that the H_2O_2 level at 800 mg L^{-1} ($p=1.55 \times 10^{-26}$) and pH 2.5 were significantly different ($p=2.43 \times 10^{-11}$) from other levels. In the case of the interaction between treatments, Figure 3 shows that all the combinations at pH 2.5 showed significant differences ($p=0.172$) compared to the other combinations at pH 3 and 3.5. The best removal efficiencies were obtained at pH 2.5 and with the highest oxidant dose.

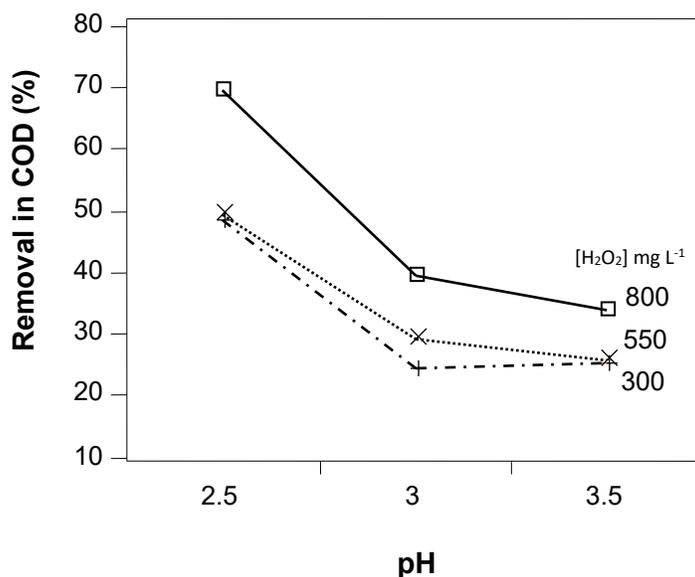


Figure 3. Graphs of averages (\pm standard error) for the interaction between treatments.

With regard to BI, it is known that the Fenton reaction promotes the generation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) [6], a highly oxidant species having the capacity to attack virtually any recalcitrant molecule [2] and transform it into less complex and more biodegradable

molecules [11], increasing thus leachate biodegradability [4]. This led us to expect an increase in the value of said index that occurred upon passing from 0.14 to 0.23, i.e. a 64% improvement. Upon comparing this result with the other two studies (Table 5) it can be seen that it is similar to the values obtained by Kim *et al.* [34] and higher than the values reported by Mendez *et al.* [17] and Mendez *et al.* [38]. However, the index increase was relatively low compared to the values reported by Lopez *et al.* [39] whose final BI increased by 150%, from 0.20 to 0.50. This variation led us to suppose that a considerable part of the final organic constituents of the treated effluent were not properly organic constituents and this was demonstrated through total organic carbon determinations that only represented 48% of the COD final value. The above is part of the variability exhibited by the composition of this type of liquids, propitiating the absence of a given treatment train ensuring acceptable contaminants removal efficiencies for any given leachate.

Table 5. Biodegradability index in mature leachate after the application of advanced oxidation processes.

AOP	BI _o	BI _f	Reference
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	--	0.22	[34]
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	0.07	0.10	[17]
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	0.07	0.13	[38]
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	0.20	0.50	[29]

AOP: Advanced Oxidation Process; BI_o and BI_f: initial and final Biodegradability Index, respectively.

The overall removal efficiency in terms of COD under the coagulation-flocculation-Fenton coupled system tested was 90%, slightly higher than the values reported for other coupled systems, such as coagulation-Fenton conducted by Yoon *et al.* [40] who reported a 73% removal, or coagulation-ozonation performed by Monje and Orta [11] with a removal efficiency of 78%, or under an integrated scheme Fenton Reaction-Ultrafiltration, reported by Primo *et al.* [15], which reached an 80% removal in terms of COD.

CONCLUSIONS

The process of coagulation-flocculation applied to mature leachates of the landfill in Tuxtla Gutierrez demonstrated that the process was effective in the removal of organic load measured as COD when FeCl_3 was used as coagulant; and that the best removal efficiencies (65.5%) were obtained at pH 6 using a dose of 2.2 g L^{-1} , at 250 and 30 rpm for fast and slow mixing, respectively.

When FeSO_4 was used as the coagulant in the removal of recalcitrant organic matter, results were poor, with only 10% removal on average.

The Fenton process proved to be efficient in the removal in terms of COD (70%), the efficiencies obtained being comparable to the highest values reported in the literature.

Thus, this work shows that the coagulation-flocculation-Fenton physicochemical system can be applied to the treatment of mature leachate of the area of study with high efficiencies with regard to the removal of organic load of 90% in terms of COD, which is important given that it is the first experience of leachate treatability in the state of Chiapas, and the first tests applied to recalcitrant leachates in Mexico under this physicochemical system.

Based on the BI value constant behavior observed in the coagulation-flocculation process, the removal of the organic load can be attributed basically to the dragging of humic colloidal particles the chemical structures of which are not subjected to transformation, while the Fenton process makes it possible to transform the recalcitrant materials to more biodegradable forms permitting the improvement of the leachate BI passing from 0.14 to 0.23, justifying a final depuration stage under a biological system.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge the support of the Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Chiapas with regard to the conduction of the experimental tests at the Water Quality Laboratory.

REFERENCES

- [1] Luna, Y., E. Ota, L. Vilches, J. Vale, X. Querol and C. Fernández, Use of zeolitised cal fly ash for landfill leachate treatment: A pilot plant study. *Waste Manage.* **27**. 1877-1883 (2007).
- [2] de Morais, J.L. and P.P. Zamora, Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *J. Hazard. Mater.* B123. 181-186 (2005).
- [3] Wiszniowski, J., D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch and J-V. Weber, Landfill leachate treatment methods: Review. *Environ Chem Lett.* **4**, 51-61 (2006).
- [4] Deng, Y. and J. Englehardt, Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Res.* **40**. 3683-3694 (2007).
- [5] Nájera, H.A., J.H. Castañón, J.A. Figueroa and M.N. Rojas-Valencia, Caracterización y tratamiento fisicoquímico de lixiviados maduros producidos en el sitio de disposición final de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México. *II Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos*, Barranquilla, [Characterization and Physicochemical Treatment of Mature Leachates Generated at the Final Disposal Site at Tuxtla Gutierrez, Chiapas, Mexico. Second Iberoamerican Symposium on Waste Engineering, Barranquilla] Col. p. 1-9 (2009).
- [6] Wang, F., D. Smith and M. El-din, Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review, *Environmental Eng. Sci.* **2**: 413.127 (2003).
- [7] Deng, Y., Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* **146**. 334-340(2007a).
- [8] Deng, Y., Physicochemical removal of organic contaminants in municipal landfill leachate. *In: Landfill Research Focus*. Editor: Ernest C. Lehmann, 5-26 (2007b).
- [9] Kurniawan, T., W. Lo and G. Chan, Physicochemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* B129. 80-100 (2006).
- [10] Amokrane, A., C. Comel and J. Veron, Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation, *Water Res.*, **31(11)**. 2775-82 (1997).

- [11] Monje, R. and Orta de V, Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes, *Water Res.*, **38**. 2359-2367 (2004).
- [12] Renou, S., J. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, F. and P. Moulin, Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* **150**. 468-493 (2008).
- [13] Aziz, H., S. Alias, F. Assari and M. Adlan, The use of alum, ferric chloride and ferrous sulfate as coagulants in removing suspended solids, color and COD from semi-aerobic landfill leachate at controlled pH. *Waste Man. Res.* **25**. 556-565 (2007).
- [14] Zhang, H., H. Choi and C. Huang, Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* **B125**. 166-174 (2005).
- [15] Primo, O., A. Rueda, M. Rivero and I. Ortiz. An Integrated process, Fenton reaction – ultrafiltration, for the treatment of landfill leachate: Pilot plant operation and analysis. *Ind. Engineering Chemical Research.* **47**. 946-952 (2008).
- [16] APHA, AWWA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19th ed., WPCF, New York (1995).
- [17] Mendez, R.I., E.R. Castillo, M.R. Sauri, C.A. Quintal, G. Giacomani and B. Jimenez, Comparación de cuatro tratamientos de lixiviados, [Comparison of Four Leachate Treatments], *Rev. Int. Contam. Ambient.* **25**(3). 133-145 (2009).
- [18] Orta de V. and I. Monje, Combined Pre-Treatment of Coagulation-Ozonation for Saline-Stabilized Landfill Leachates. *Ozone: Science and Engineering.* **28**: 309-316 (2006).
- [19] Cisneros, P., C. Ventura, G. Meza, M. Chávez, A. Colado and H. Castañón, Composición fisicoquímica de los lixiviados generados en el basurero municipal de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, [Physicochemical Compositions of the Leachates Generated at the Municipal Waste Disposal Site at Tuxtla Gutierrez, Chiapas] *Bol. Soc. Quím.* **1**. 39-41 (2007).
- [20] Cabeza, A., A. Urtiaga, M. Rivero and I. Ortiz, Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation, *J. Hazard. Mater.* **144**. 715-719 (2007).

- [21] Lei, Y., Z. Shen, R. Huang and W. Wang, Treatment of landfill leachate by combined aged-refuse bioreactor and electro-oxidation, *Water Res.* **41**. 2417-2426 (2007).
- [22] Méndez, M., L. Novelo, P. Coronado, B. Castillo and R. Sauri, Remoción de materia orgánica y metales pesados de lixiviados por flotación con aire disuelto. [Removal of Organic Material and Heavy Metals from Leachates by means of Flotation with Dissolved Air] *Revista Ingeniería.* **12-1**. 13-19 (2008).
- [23] Öman, C. and C. Junestedt, Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds, *Waste Manage.*, 28(10). 1876-1891 (2007).
- [24] Tizaoui, C., L. Bouselmi, L. Mansouri and A. Ghrabi, Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems, *J. Hazard. Mater.* **140**. 316-324 (2007).
- [25] Fan, H.J, I.W. Chen, M.H. Lee and T. Chiu, Using FeGAC/H₂O₂ process for landfill leachate treatment, *Chemosphere*, 67, p.1647-1652 (2007).
- [26] Tatsi, A.A., A.I. Zouboulis, K.A. Matis and P. Samaras, Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates, *Chemosphere*, 53 (7), p.737-744 (2003).
- [27] Rivas, F., F. Beltrán, F. Carvalho, B. Acedo and O. Gimeno, Stabilized leachate: sequential coagulation-flocculation+chemical oxidation process, *J. Hazard. Mater.* **B116**. 95-102 (2004).
- [28] Mariam, T. and L.D. Nghiem, Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes. *Desalination*, 250 (2), 677-681 (2010).
- [29] Rigola Lapeña M., Tratamiento de Aguas Industriales (Aguas de proceso y residuales) [Treatment of Industrial Waters (Process and Waste Waters)]. Ed. Alfaomega-Marcambo. Barcelona, Esp. 51-56. (1999).
- [30] Metcalf and Eddy, Ingeniería de aguas residuales, Tomo I, Ed. Mc Graw-Hill Mex., 345-350 (1996).
- [31] Soto, E., T. Lozano, J.M. Barbarín and M. Alcalá, Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos [Removal of heavy metals in waste waters through chemical agents], *Ingenierías*, Vol. VII (23), 46-51, (2004).

- [32] O'Melia, C.R., W.C. Becker and K.K. Au, Removal of humic substances by coagulation, *Water Sci. Technol.* **40** (9). 47-54 (1999).
- [33] Kim, S.M., S.U. Geissen and A. Vogelpohl, Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction, *Water Sci. Technol.*, **35** (4), 239–248 (1997).
- [34] Kim, J.S., H.Y. Kim, C.H. Won and J.G. Kim, Treatment of leachate produced in stabilized landfills by coagulation and Fenton oxidation process, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **32** (5). 425-429 (2001).
- [35] Tang, W.Z. and C.P. Huang, 2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ. Technol.*, **17** (12), 1371-1378 (1996).
- [36] Buxton, G.V., C.L. Greenstock, W.P. Helman and A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}\cdot$) in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**(2), 513-886 (1988).
- [37] Kim, Y.K. and I.R. Huh, Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation. *Environ. Eng. Sci.*, **14**(1), 73-79 (1997).
- [38] Mendez, R.I., R.B. García, E.R. Castillo and M.R. Sauri, Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton [Treating leachate by Fenton oxidation], *Ingeniería e Investigación*, **30**(1). 80-85 (2010).
- [39] Lopez, A., M. Pagano, A. Volpe, A.C. Di Pinto, Fenton's pretreatment of mature landfill leachate, *Chemosphere*, **54**, 1005-1010 (2004).
- [40] Yoon, J., S. Cho, Y. Cho and S. Kim, The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics, *Water Sci. Technol.* **38**. 209-314 (1998).

Journal of Environmental Engineering
and Management
Editorial Board Committee
E-mail: edit.jeeam@gmail.com

Professor Ching-Yuan Chang
Graduate Institute of Environmental
Engineering of National Taiwan University
71, Chou-Shan Road, Taipei 106, Taiwan
Tel/fax: 886-2-23638994

31/08/10

Manuscript No.: JEEAM-SEM-10-005

Dear Professor H. A. Nájera Aguilar:

We have carefully reviewed your revised manuscript entitled "PHYSICOCHEMICAL TREATMENT (COAGULATION-FLOCCULATION-FENTON) OF MATURE LEACHATES FROM TUXTLA GUTIERREZ, CHIAPAS LANDFILL" I am pleased to inform you that the manuscript is accepted for publication in the Journal of Environmental Engineering and Management (JEEAM). The manuscript will be forwarded to our publisher for processing, and you will receive the proof reading as soon as it is ready.

Please complete the attached "copy right transfer form" and return it to me. The manuscript will not be published unless the signed copyright transfer form is received at the editorial office.

Thank you for your fine contribution to the JEEAM which is available online at <http://jeeam.cienve.org.tw/>.

Sincerely yours,



Ching-Yuan Chang
Editor-in-Chief

Anexo 6. Artículos en memorias de congresos nacionales e internacionales (constancias).

- Caracterización y tratamiento fisicoquímico de lixiviados tipo III producidos en el Relleno Sanitario de Tuxtla Gtz. (Barranquilla, Col. 2009).

- Evaluation of the site in San Cristobal de las Casas, Chiapas, for the final disposal of solid residues, based on official Mexican standards (Sandinia, Italia 2009).



EVALUATION OF THE SITE IN SAN CRISTÓBAL DE LAS CASAS, CHIAPAS, FOR THE FINAL DISPOSAL OF SOLID RESIDUES, BASED ON OFFICIAL MEXICAN STANDARDS

H. NÁJERA*, P. VERA*, D. ESCOBAR** AND N. ROJAS-VALENCIA°

* *Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas. Escuela de Ingeniería Ambiental;*

** *Universidad Autónoma de Chiapas. Facultad de Ingeniería, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México*

° *Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, C.U., Coyoacán 04510, México*

SUMMARY: This research project set out to discover the characteristics of the site currently being used for dumping rubbish produced in the city of San Cristóbal de las Casas, Chiapas; the conditions under which the dump operates; and how closely said conditions comply with the stipulations laid down in Official Mexican Standard NOM-083-SEMARNAT-2003. The study involved making field trips to the site; interviewing personnel from the Municipality's Sanitation Department and on-site personnel in charge of running operations at the Municipal Dump; and talking to scavengers working the site in search of reusable sub-products. To estimate the volumes of rubbish at the Municipal Dump, 5 vertical electrical probes were sunk into the underlying matter to assess its depth. Local climatic conditions were also studied, and audits were taken of the local flora and fauna. Results show that the per capita generation of solid waste is 1.215 Kg; that according to official regulations the dump is classed as Category A; that the rubbish is covered over every 3 months; that the average depth of the residues is in the order of 15 metres, thus being approximately equivalent to 1,050,000 m³ volume and 655 kg/m³ volumetric weight. This means an overall total of 687,434 tons of rubbish has been dumped at the site, and there was found to be no control whatsoever over the leachates and bio-gas this waste matter generates. The fauna consists mainly of colonies of stray dogs, rats and flies; the local flora is mainly *Pinus sp.*, *Quercus sp.* and *Crataegus sp.*, with very few bushes, and none of the species is in danger of extinction. In conclusion, this Study recommends the taking of measures necessary to prevent further damage to the local environment, and to close the dump permanently.

Proceedings Sardinia 2009, Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium

S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 5 - 9 October 2009

© 2009 by CISA Publisher, Italy

- Aplicación de un sistema fisicoquímico acoplado (coagulación-floculación-Fenton) para el tratamiento de lixiviados maduros producidos en el SDF de Tuxtla Gtz. (Qro., Méx. 2010).

- Tratamiento de lixiviados del relleno sanitario de Tuxtla Gutiérrez (Méx., D.F. 2010).





La Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco, a través de
la División de Ciencias Básicas e Ingeniería y
la Coordinación de Ingeniería Ambiental
otorgan la presente

CONSTANCIA

a: **Hugo A. Nájera Aguilar**

por la ponencia:

Tratamiento de lixiviados del relleno sanitario
de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas

dento del

3er Encuentro Nacional de Expertos en Residuos Sólidos
llevado a cabo del 9 al 11 de Junio 2010 en la Ciudad de México.

Dr. Emilio Sordo Zabay
Director de la División de
Ciencias Básicas e Ingeniería

Dr. Rafael Escarela Pérez
Jefe del Departamento de Energía

Mtra. Rosa Ma. Espinosa Valdemar
Comité Organizador

Anexo 7 -Capítulo de libro-

Nota: Este capítulo fue publicado en el libro “Estudios Ambientales y Riesgos Naturales – Aportaciones al sureste de México II” Ed. 2010. Colección Jaguar UNICACH. Pp. XX-XX.

ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO FISICOQUÍMICO EN LIXIVIADOS RECALCITRANTES Y SU MANEJO EN EL TERRITORIO NACIONAL.

HUGO ALEJANDRO NÁJERA AGUILAR

I. GENERALIDADES DE LOS LIXIVIADOS.

I.1. Origen y definición de los lixiviados.

Cualquier actividad antropogénica conlleva la generación de residuos sólidos, coloquialmente conocidos con el término de “basura”, los cuales si no son reincorporados a los procesos productivos, generalmente terminan en lugares conocidos como sitios de disposición final –SDF-. De acuerdo con las prácticas que se presentan en la Región, estos sitios pueden clasificarse de la siguiente manera; relleno sanitario, vertidos a cuerpos de agua y vertidos en el terreno. Obviamente que estas dos últimas no constituyen los mejores métodos de disposición final, sin embargo y desafortunadamente, son los más socorridos en el territorio nacional, principalmente el relacionado con el vertido en el terreno mejor conocido como “Tiradero a Cielo Abierto” -TCA-.

En el territorio estatal se cuenta al menos con 118 sitios para la disposición final de los residuos sólidos, operando alrededor del 95% de ellos como TCA (figura 1), sin control alguno y con daños al entorno. Es en estos lugares de acumulación de basura, donde se desprende un líquido que provoca una de las mayores afectaciones al ambiente, y es conocido propiamente con el término de lixiviado. Este líquido proviene de desechos muy heterogéneos en composición y arrastra todo tipo de contaminantes, muchos de ellos en concentraciones elevadas, por lo que es catalogado como uno de los más complejos y difíciles de tratar^[1], al contener concentraciones elevadas de contaminantes orgánicos e inorgánicos incluyendo ácidos húmicos, nitrógeno amoniacal y metales pesados, además de sales inorgánicas^[2,3].



Figura 1. SDF con afloramiento de lixiviados en San Cristóbal de las Casas, Chiapas.

La Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003^[4] y la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos^[5], en su artículo 5, fracción XVI, definen a los lixiviados como el "líquido que se forma por la reacción, arrastre o filtrado de los materiales que constituyen los residuos y que contiene en forma disuelta o en suspensión, sustancias que pueden infiltrarse en los suelos o escurrirse fuera de los sitios en los que se depositan los residuos y que puede dar lugar a la

contaminación del suelo y de cuerpos de agua, provocando su deterioro y representar un riesgo potencial a la salud humana y de los demás organismos vivos". Algunos autores^[3] definen al lixiviado como el agua de lluvia que pasa a través del SDF además del líquido que se genera en la degradación de los desechos dentro de un relleno sanitario. Otros autores^[6] conciben a estos líquidos como aguas residuales complejas generadas cuando el contenido de humedad o de agua de los residuos sólidos en un relleno sanitario, es mucho mayor a su capacidad de campo.

I.2. Tipos de lixiviados.

Los lixiviados se clasifican de acuerdo a su composición, y tanto la calidad como la cantidad de ellos varía sustancialmente entre sitios y estaciones, dependiendo de factores como el contenido de humedad de los residuos dispuestos; la hidrogeología específica del sitio; el diseño, operación y edad del relleno sanitario; así como la biodegradabilidad relativa de los diferentes contaminantes orgánicos presentes en el relleno sanitario ^[7].

Aunque no es posible hablar de una composición promedio, pueden manejarse valores típicos a manera de contar con una referencia. En el cuadro 1, se presenta una composición típica de lixiviados de acuerdo con valores propuestos por Bagchi^[8].

Cuadro 1. Rango de composición típica en lixiviados.

Parámetro	Intervalo de valores (mg/L) (excepto donde se indica)	Parámetro	Intervalo de valores (mg/L) (excepto donde se indica)
SDT	584 - 55,000	Fósforo Total	ND - 234.0
SST	2 - 140,900	Boro	0.87 - 13.0
Conductancia Específica	480 – 72,500 micromhos/cm	Bario	ND - 12.50
DBO ₅	6.6 - 99,000	Niquel	ND – 7.50
DQO	10.0 - 195,000	N-Nitratos	ND - 250.0
COT	ND - 40,000	Plomo	ND- 14.20
pH	3.7- 8.9	Cromo	ND – 5.60
Alcalinidad Total	ND - 15,050	Antimonio	ND – 3.19
Dureza	0.1 - 225,000	Cobre	ND – 9.0
Cloruros	2.0 - 11,375	Talio	ND – 0.78
Calcio	3.0 – 2,500	Cianuro	ND – 6.0
Sodio	12.0 - 6,010	Arsénico	ND - 70.20
Nitrógeno Total	2.0 – 3,320	Molibdeno	0.01 - 1.43
Fierro	ND – 4,000	Estaño	ND – 0.16
Potasio	ND – 3,200	N-Nitritos	ND – 1.46
Magnesio	4.0 – 780	Selenio	ND – 1.85
Nitrógeno Amoniacal	ND – 1,200	Cadmio	ND – 0.40
Sulfatos	ND – 1,850	Plata	ND – 1.96
Aluminio	ND - 85.0	Berilio	ND – 0.36
Zinc	ND - 731.0	Mercurio	ND – 3.00
Manganeso	ND - 400.0	Turbiedad	40 - 500 UTJ

DBO: Demanda Bioquímica de Oxígeno; DQO: Demanda Química de Oxígeno; ND: No detectado.

Sólidos Disueltos Totales Sólidos Suspendidos Totales Carbono Orgánico Total

Con los datos del cuadro 1, queda claro la gran variabilidad que existe en la concentración de contaminantes en un lixiviado, solo por mencionar un ejemplo (considerando los parámetros de carga orgánica), se observa que los valores de DBO₅ y DQO pueden fluctuar entre 6.6-99,000 y 10-195,000 mg/L, respectivamente.

Para poder acotar la variabilidad de estos líquidos, en términos generales, pueden ser clasificados como lixiviados Tipo I, II y III. Los primeros son también conocidos como lixiviados jóvenes, los segundos como medios y los del tipo III como viejos o estabilizados (cuadro 2).

Cuadro 2. Clasificación de los tipos de lixiviados en función de la edad^[9].

Parámetro	Edad del relleno (años) y tipo de lixiviado		
	<5 (joven)	5-10 (medio)	> 10 (viejo)
	I (biodegradable)	II (intermedio)	III (estabilizado)
pH	< 6.5	6.5-7.5	> 7.5
DQO (mg/L)	> 20,000	3,000-15,000	< 5,000
DQO/COT	< 2.7	2.0-2.7	> 2.0
DBO ₅ /DQO	> 0.5	0.1-0.5	< 0.1
AGV* (% COT)	> 70	5-30	< 5
Metales pesados (g/L)	2	---	< 50 mg/L

*AGV: Ácidos Grasos Volátiles; COT: Carbono Orgánico Total.

Del cuadro 2 se observa que los lixiviados jóvenes contienen la mayor carga orgánica (DQO mayor a 20,000 mg/L), con una elevada presencia de ácidos grasos volátiles (AGV), lo que explica los bajos valores de pH y como consecuencia altas concentraciones de metales pesados. Asimismo, se observa que al presentar una relación DBO₅/DQO superior a 0.5, más del 50% de la materia orgánica presente es biodegradable. Por su parte, el lixiviado catalogado como viejo registra una menor carga orgánica con una relación DBO₅/DQO inferior a 0.1, por lo que la mayor parte de los contaminantes orgánicos son de naturaleza refractaria. Debe destacarse, que

esta relación es de suma importancia en la elección del sistema de tratamiento para la depuración de estos líquidos. Así, para lixiviados jóvenes como primera etapa de tratamiento, siempre será recomendable pensar en sistemas biológicos; mientras que para un lixiviado viejo, dada su baja biodegradabilidad, de acuerdo con diversos autores^[9,10], los procesos fisicoquímicos se convierten en la mejor opción como primera etapa.

I.3. Repercusiones al ambiente.

La cantidad generada de lixiviados es baja comparada con los volúmenes producidos en otros tipos de aguas residuales como las domésticas, sin embargo, los contaminantes que contiene son extremadamente peligrosos. De acuerdo con Tizaoui *et al*^[11], cuando los lixiviados migran de la basura y alcanzan cuerpos de agua, pueden afectar la salud humana y ambientes acuáticos.

En términos generales, cuando estos líquidos no son controlados -captados, almacenados y tratados-, pueden permear hasta llegar al agua subterránea o mezclarse con aguas superficiales y contribuir a la contaminación de suelo, agua subterránea y superficial^[12].

En la actualidad, el nulo manejo de los lixiviados constituye la práctica común en el estado, lo que deja ver el gran vacío, falta de interés y poco conocimiento que hasta la fecha se ha tenido con uno de los líquidos más complejos y contaminantes -sino el mayor-, generados ininterrumpidamente en el territorio estatal

II. ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO.

En términos generales, las tecnologías disponibles en el tratamiento de lixiviados pueden dividirse en procesos anaerobios, aerobios, sistemas naturales, sistemas de membranas, sistemas avanzados de oxidación, lagunas de evaporación y recirculación ^[13]. Los primeros dos sistemas son por naturaleza empleados para la remoción de materia orgánica, cuando el contenido de materiales biodegradables es elevada. Los sistemas naturales, se emplean como etapas de depuración, cuando el lixiviado ya ha recibido un pretratamiento, o bien, se encuentra diluido. En el caso de los sistemas de membranas, estos han demostrado buenas eficiencias y ser más compactos en el tren de tratamiento; sin embargo, su costo y mantenimiento lo hacen poco atractivos para las condiciones de la Región. Autores como Ziyang y Youcai^[14] citan como ejemplo a la ósmosis inversa, tecnología muy desarrollada en los últimos años pero bastante cara para ser usada en la mayoría de los países en desarrollo debido a su alto consumo de energía, costos operacionales y contaminación severa en las membranas. Por lo que toca a los sistemas avanzados de oxidación, estos han comenzado a probarse teniéndose eficiencias buenas cuando la materia orgánica contenida en el lixiviado es poco biodegradable (índice de biodegradabilidad <0.3)^[1,15].

Ahora bien, las dos últimas tecnologías -evaporación y recirculación-, son sistemas relativamente fáciles de operar, sin embargo, en el sistema de evaporación por lagunas se demandan superficies considerables, pudiendo presentarse serios problemas durante la época de lluvias debido a una sobreproducción en los lixiviados^[16]. Asimismo, durante el proceso de evaporación, algunos contaminantes (compuestos orgánicos volátiles) se emiten a la atmósfera^[17].

Con lo antes expuesto, puede observarse que prácticamente todas las tecnologías conocidas para el tratamiento de aguas residuales se han probado para el

tratamiento de lixiviados de SDF de residuos sólidos, por lo que existe suficiente literatura técnica sobre las aplicaciones de las diferentes tecnologías para el tratamiento de estos líquidos. Sin embargo, la tratabilidad de ellos dependerá de su composición y características^[18], lo que ha propiciado la investigación de los trenes y sistemas acoplados más variados que difícilmente se verá para otro tipo de agua residual. En gran medida, lo anterior puede atribuirse a que a la fecha no existe una sola etapa biológica o fisicoquímica que sea suficiente para remover la gama de contaminantes contenida en cualquier tipo de lixiviado (joven, intermedio o estabilizado). Por ejemplo, Kurniawan *et al.*^[10] realizaron un análisis de 118 trabajos documentados de 1983 a 2005, en donde se reporta que ninguna técnica físico-química individual es universalmente aplicable o altamente efectiva para la remoción de compuestos recalcitrantes a partir de lixiviados estabilizados. Siempre ha sido necesario recurrir a sistemas acoplados para el tratamiento de lixiviados jóvenes o maduros, bien sea una combinación de biológico-fisicoquímico, biológico-fisicoquímico-biológico ó biológico-fisicoquímico-fisicoquímico para los primeros, o bien, para los segundos, fisicoquímico-biológico, fisicoquímico-fisicoquímico ó fisicoquímico-fisicoquímico-biológico^[19].

II.1. Tratamientos fisicoquímicos.

De acuerdo con la clasificación de lixiviados expuesta en el apartado I.2, se observa que la carga orgánica medida como DBO y DQO constituyen parámetros básicos al momento de decidir el sistema de tratamiento a emplearse, especialmente la relación existente entre ambos, dado que define en gran medida la biodegradabilidad del lixiviado. Así, en el presente trabajo teniendo en cuenta los alcances y extensión del mismo, en esta ocasión se abordarán únicamente los tratamientos fisicoquímicos (sin considerar los procesos avanzados de oxidación) disponibles para los lixiviados de baja biodegradabilidad, también conocidos como maduros o del tipo III.

Algunas definiciones acerca de este tipo de lixiviados, lo encontramos con Wang *et al.*^[20], quienes lo conciben como un líquido pobre en biodegradabilidad con una relación o índice de biodegradabilidad menor a 0.17, en tanto que para otros autores cuando es menor a 0.3^[1,12]. De esta manera, para este tipo de lixiviado como primera etapa de tratamiento, siempre será recomendable aplicar los procesos fisicoquímicos^[10].

Dentro de los tratamientos fisicoquímicos destacan la coagulación-floculación además de la adsorción con carbón activado, la precipitación química y los procesos con membrana. A continuación se destacan los aspectos más importantes de cada uno de estos sistemas, eficiencias alcanzadas, limitaciones y sus aplicaciones en el tratamiento de lixiviados maduros de rellenos sanitarios.

II.1.1. Coagulación-floculación.

En el tratamiento de lixiviados, la coagulación se ha empleado como pretratamiento antes de los procesos biológicos o como etapa de pulimiento para remover componentes orgánicos no biodegradables, o bien, bajo esquemas acoplados con procesos de oxidación avanzada^[21].

Algunos autores^[9], experimentaron con dos tipos de coagulante cloruro férrico (FeCl_3) y sulfato ferroso [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] aplicado al mismo lixiviado, reportando eficiencias de remoción del 55 y 42% en DQO, respectivamente. De igual manera, otros estudios de coagulación-floculación^[22], condujeron a remociones altas de sólidos suspendidos (95%) y de color (90%), y regulares en DQO (43%), con el uso de tres tipos de coagulantes: [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$], (FeCl_3) y sulfato ferroso (FeSO_4). Nuevamente el FeCl_3 demostró una mayor efectividad en la remoción de contaminantes. Estos resultados indican que el FeCl_3 es más efectivo que el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante.

Por su parte, Renou *et al.*^[15] reportan 15 estudios conducidos bajo el proceso de coagulación-floculación alrededor del mundo, donde se ha experimentado con diferentes coagulantes tales como $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$, FeCl_3 e hidróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, buscando las condiciones experimentales óptimas en lo referente al pH, dosis y velocidades de mezclado. Las eficiencias de remoción alcanzadas (8-90% en DQO) empleando uno o dos de estos coagulantes así como las condiciones de trabajo han sido muy variadas.

Dentro de las limitaciones que presenta este proceso, se encuentran los costos operacionales relativamente altos debido al consumo de reactivos, la sensibilidad del proceso al pH y a la generación de lodos, entre los principales^[10].

Ahora bien, como principales bondades del proceso destacan la remoción de sólidos suspendidos y coloidales^[10], así como los tiempos relativamente cortos que se requiere en el tratamiento, y por consiguiente, de unidades más compactas en comparación con otros sistemas.

II.1.2. Adsorción con carbón activado.

Básicamente, la adsorción es un proceso de transferencia de masa en la cual una sustancia es transferida de la fase líquida a la superficie de un sólido. Debido a sus propiedades físicas inherentes, gran área superficial, estructura de sus microporos, alta capacidad de adsorción y reactividad superficial, la adsorción empleando Carbón Activado Granular (CAG) o Carbón Activado en Polvo (CAP), ha tenido mucha aceptación en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos^[23]. Se trata de un método de tratamiento avanzado muy aplicado para la remoción de compuestos orgánicos refractarios y de compuestos inorgánicos así como de metales pesados^[24].

Amokrane *et al.*^[9], lo experimentaron en lixiviados maduros para la remoción de materia orgánica alcanzando eficiencias de remoción del orden del 70% en DQO. Por

otro lado, Kurniawan *et al.*^[10] reportan diversos estudios donde el CAG muestra gran efectividad en la remoción de metales pesados (cadmio, cobre, cromo, manganeso, plomo y zinc) con remociones del 80-96% de la concentración inicial y en rangos de pH que oscilan en la neutralidad (6.0-7.7).

En el territorio nacional, para lixiviados provenientes del rellenos sanitario de la ciudad de Mérida, Yucatán, se llevó a cabo un estudio^[25] mediante el uso de columnas empacadas con carbón activado, a través de las cuales se hizo pasar lixiviado crudo y lixiviado con pH ácido, cercano a 2 y con un índice de biodegradabilidad inferior a 0.3. Los mejores resultados fueron obtenidos en los ensayos en los que se utilizó lixiviados con pH ácido. Para el mismo tiempo de contacto, de 8 horas, se alcanzaron remociones de 65% de DQO para lixiviados sin tratamiento, mientras que en los ensayos con reducción de pH, se obtuvieron remociones de 90%.

En términos generales, considerando que en diversos estudios bajo este proceso más del 90% de la DQO ha sido removida, la aplicación del carbón activado ya sea en forma granular o en polvo, se considera un método efectivo para la remoción de compuestos orgánicos recalcitrantes, pero no para la remoción de nitrógeno amoniacal. Aunado a esto último, otras desventajas que se suman en la aplicación de esta técnica, se encuentra la necesidad de una regeneración frecuente de la columna de carbón activado y el alto costo del CAG, lo cual puede representar una limitante para su aplicación al tratamiento de lixiviados maduros en países en desarrollo^[10].

II.1.3. Precipitación química.

Este proceso se inicia con la adición de sustancias químicas (tales como las sales de fierro y aluminio, así como la cal y polímeros orgánicos) que alteran el estado físico de los sólidos disueltos y suspendidos para su posterior remoción por sedimentación.

En algunos casos, el mismo coagulante es el principal responsable de la remoción al formar un precipitado voluminoso^[26].

Dependiendo de lo que se quiera remover (nitrógeno amoniacal o metales pesados), la estruvita y la cal son los productos químicos más empleados. La precipitación con estruvita a compuestos insolubles para la separación de la fase líquida, queda representado por la siguiente ecuación:



Partiendo de esta reacción, con una relación molar Mg^{+2} , NH_4^+ y PO_4^{-3} , 1:1:1, Li *et al.*^[27] aplicaron a lixiviados de un relleno sanitario de Hong Kong, la precipitación con estruvita para la remoción de nitrógeno amoniacal, alcanzándose remociones del orden del 98% y a un pH de 9. La remoción en DQO fue apenas del 53%.

Una de las grandes ventajas de la precipitación con estruvita, es que el lodo producido después del tratamiento puede ser utilizado como fertilizante con fuente de nitrógeno, siempre que el lixiviado no contenga metales pesados.

En términos generales, en la aplicación de la precipitación química al tratamiento de lixiviados maduros^[9], se han logrado altas eficiencias de remoción del orden del 90% en metales pesados, 70-90% en la remoción de color, turbiedad y sólidos suspendidos; aunque en la remoción de materia orgánica cuantificada como DQO, se han alcanzado remociones por debajo del 55%.

Finalmente, al igual que sucede con otros procesos fisicoquímicos, la precipitación química demanda altas dosis del precipitante, sensibilidad al pH y la generación de lodo^[10].

II.1.4. Filtración con membrana.

Los sistemas de tratamiento a base de membranas aplicado para los diferentes efluentes, son tecnologías de gran expansión en las últimas dos décadas. En el caso del tratamiento de lixiviados, ya sea de manera directa o acoplada, se ha probado con la microfiltración, la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa, entre las principales.

Por ejemplo, en una combinación de procesos avanzados de oxidación con fisicoquímicos, se probó^[18] un sistema integrado (Reacción Fenton – Ultrafiltración), donde se alcanzaron remociones del 80% de DQO. En este caso, la ultrafiltración fue utilizada como etapa de depuración para los lixiviados viejos.

Por otro lado, en reactores biológicos también se han adaptado sistemas de micro y ultrafiltración para la separación de sólidos de los efluentes de lixiviados^[13] (en sustitución de las etapas de sedimentación), teniendo reactores más compactos pero con mayores problemas en la operación, dado a que los módulos de membranas son más complicados de operar y mantener que un sedimentador.

En lo que respecta a la ósmosis inversa, las aplicaciones han sido para lixiviados viejos, o bien, para lixiviados a los cuales se les ha realizado un pretratamiento previo, presentando esta tecnología la ventaja de demandar bajos consumos energéticos comparados con otros sistemas de tratamiento^[13].

Ahora bien, en sistemas integrados se han probado tanto la ósmosis inversa como la microfiltración de manera combinada con reactores anaerobios, siempre que los contaminantes de naturaleza orgánica sean en su mayoría biodegradables. Por ejemplo, Li T. *et al.* ^[28] experimentaron con un sistema de tratamiento compuesto por reactor UASB – reactor secuencial por lote – microfiltración – ósmosis inversa, alcanzándose una eficiencia global de remoción de DQO de 99.8%. De igual manera,

en este sistema integrado tanto la microfiltración como la ósmosis inversa fueron empleados como etapas de depuración.

Dentro de los principales problemas asociados a los sistemas con membrana, destacan sus altos costos operativos, la disminución en los flujos por problemas de colmatación y el taponamiento mismo en las membranas, lo que propicia que deba tenerse el suministro adecuado de reemplazos de membrana. Asimismo, se considera que esta tecnología no elimina propiamente la carga contaminante de los efluentes, sino que solo la transfiere de la fase líquida a la sólida, lo que la pone en desventaja ante otros sistemas como los procesos avanzados de oxidación, que son capaces de transformar los contaminantes recalcitrantes a compuestos menos peligrosos y más fáciles de remover en etapas adicionales, a través de la implementación de procesos convencionales. En la figura 2 se muestra una planta de ósmosis inversa donde se realizaron ensayos durante el 2008 para el tratamiento de una fracción de lixiviados recalcitrantes producidos en el relleno sanitario de Bordo Poniente -Distrito Federal-.

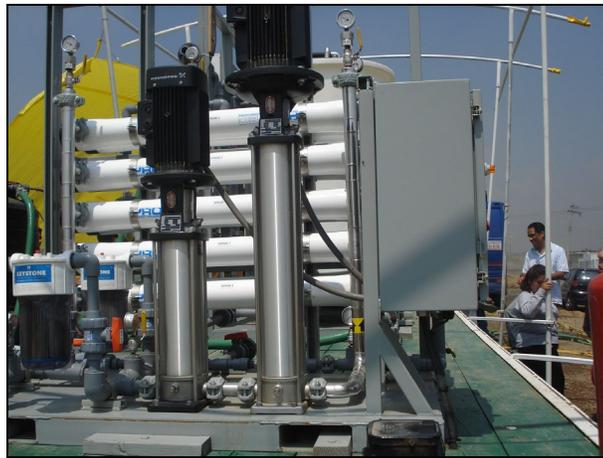


Fig. 2. Planta de ósmosis inversa con una capacidad de tratamiento de 30m³/día.

Finalmente, aunque no es propiamente un sistema de membranas fabricadas, es digno mencionar que bajo el mismo principio utilizado en el tratamiento de efluentes a través de membranas, pero con la ventaja adicional de contar con una gama de

poblaciones microbianas bien establecidas en el lecho, se han utilizado camas filtrantes de basura estabilizada, como es el caso de Gupta y Singh^[29], quienes reportan eficiencias de remoción del 82% como DQO. Esta nueva modalidad de cama filtrante (biofiltro) tuvo sus inicios con Zhao *et al.*^[30] obteniendo eficiencias del 90% de materia orgánica medida como DQO. De igual manera, usando esta etapa pero con 2 bioreactores en serie, Lei *et al.*^[31] reportan remociones del orden del 95% de DQO. Cabe señalar que en el ámbito internacional, esta técnica representa de los últimos trabajos innovadores con resultados muy favorables para el tratamiento de lixiviados.

III. TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS EN EL TERRITORIO NACIONAL.

III.1. Tratamiento de lixiviados en el ámbito nacional.

A nivel nacional, a pesar de que los lixiviados son líquidos con alto poder de contaminación y que siempre se producirán en los lugares donde la basura sea dispuesta, aún son escasas las investigaciones acerca de su tratabilidad. Dentro de estas investigaciones podemos citar el tratamiento de lixiviados con carbón activado realizado en la ciudad de Mérida, Yucatán^[25], con el que se obtuvieron eficiencias de remoción de materia orgánica del orden del 65%. De igual manera, Méndez *et al.*^[32], realizaron pruebas de tratabilidad fisicoquímica en estos líquidos, obteniendo eficiencias bajas de remoción de materia orgánica, medida como DQO, con valores apenas del 40%. Por otro lado, Monje y Orta^[21], evaluaron la coagulación y ozonación como un proceso alternativo para la remoción y transformación de materia orgánica recalcitrante de lixiviados estabilizados provenientes de un relleno sanitario salino - relleno sanitario Bordo Poniente-. Con la coagulación con cloruro férrico removieron 67% de materia orgánica reportada como DQO y 96% de color. El porcentaje

remanente de DQO fue removido con ozono. De igual manera, Orta *et al.*^[33], experimentaron un co-tratamiento con lixiviados de este sitio, a través de pruebas de tratabilidad por dilución en el sistema de lagunas facultativas ubicadas en el lago de Texcoco, a menos de 2 Km de donde se generan los lixiviados, obteniéndose eficiencias de remoción de materia orgánica del 71% medida como DBO, incorporando un 10% de lixiviado por 90% de agua residual doméstica.

Ahora bien, el tratamiento de estos líquidos fuera de los laboratorios (a escala piloto) prácticamente es inexistente en los miles de sitios de disposición final que se tienen en el País, donde como se sabe, se opere de una forma controlada o no controlada, estos líquidos siempre serán generados. De acuerdo con datos del Instituto Nacional de Estadística y Geografía^[34], en el País existen 104 rellenos sanitarios y 23 sitios controlados, lo que haría suponer que el manejo de lixiviados en ellos es adecuado y sin afectaciones al entorno, sin embargo y desafortunadamente, esto no se presenta. De los rellenos sanitarios considerados, menos de 15 contaban con laguna de evaporación. En el resto, los lixiviados escurren libremente pudiendo contaminar cuerpos de agua de los alrededores.

Dentro de los rellenos sanitarios que cuentan con laguna para la evaporación de los lixiviados y recirculación de los mismos a estratos de basura y plataformas de celdas, se tienen al de las ciudades de Mérida, Durango, Nuevo Laredo, Puebla, León, Aguascalientes, Monterrey, Distrito Federal y del estado de México -Tlanepantla, Bordo Poniente, Tecamac, entre los principales-. La acción de utilizar la evaporación y recirculación de estos líquidos como sistema de tratamiento se encuentra en discusión dada la generación de aerosoles y de otros compuestos peligrosos con la subsecuente exposición de los trabajadores, además de otros impactos negativos tales como posibles daños a la vegetación^[17]. Por ello es necesario proporcionar tratamientos adecuados a los lixiviados, como los utilizados en las aguas residuales convencionales -sistemas biológicos o fisicoquímicos-.

Del total de rellenos sanitarios existentes en el País, únicamente los de Tlanepantla - estado de México- y de Bordo Poniente, cuentan además de lagunas de evaporación de lixiviados y sistemas de recirculación, con otros sistemas de tratamiento. El primero, emplea un serpentín de 6 Km de longitud para acelerar la evaporación en los lixiviados; el segundo, utiliza un proceso fisicoquímico -la única planta de tratamiento de lixiviados en México hasta el año 2008-, para tratar los lixiviados maduros que se producen en la zona conocida como primera etapa del relleno que comprende una superficie de 70 Ha. La planta opera con un gasto de 2-3 L/seg tratando alrededor de 25 m³/día, con concentraciones promedio en el influente en DBO₅ y DQO de 675 y 3500 mg/L, respectivamente -resultados del año 2005-, con un índice de biodegradabilidad de 0.19. El agua tratada es utilizada para el riego de caminos de la 4ta. etapa del relleno sanitario, dando cumplimiento con la NOM-001-SEMARNAT-1996, y los lodos producidos -3-4 m³/día- una vez pasados por un equipo de centrifugación, son dispuestos en los frentes de trabajo del relleno. En el proceso se emplean como coagulantes cloruro férrico y sulfato de aluminio.

III.2. Tratamiento de lixiviados en el estado de Chiapas.

En el estado de Chiapas son escasos los estudios relacionados con el manejo de lixiviados. Por un lado puede citarse al Instituto de Historia Natural y Ecología, quien realizó un diagnóstico acerca del manejo de la basura, sin tratar el fondo de la problemática de las emisiones líquidas. Por otro lado, se tiene al Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez que en colaboración con el laboratorio de monitoreo ambiental del Instituto de Historia Natural y Ecología, realizaron en los años 2005 y 2006 muestreos mensuales -3 en el año 2005 y 12 en 2006- para la caracterización de los lixiviados que se producen en el SDF de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez. Por la edad que lleva operando este sitio, los lixiviados resultaron ser predominantemente del tipo III o estabilizados, con cargas orgánicas promedios durante el año 2006 de 21,424 y

3,434 mg /L en DQO y DBO₅, respectivamente. Estos resultados de caracterización pueden observarse en el cuadro 3, en donde se manejan únicamente los promedios y el rango de cada uno de ellos así como su desviación estándar.

Cuadro 3. Características de los lixiviados del área clausurada del SDF de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México.

Parámetros	2006 ^[35]				2008 ^[36]			
	Conc. (mg/L)			Desv. est.	Conc. mg/L			Desv. est.
	Prom.	Mín.	Máx.		Prom.	Mín.	Máx.	
pH	8.022	7.01	8.43	0.638	8.556	8.37	8.83	2.9715
DQO	21424	159	15855	32595	6177.8	4657.5	7102	84.273
DBO	3434.3	6362	44033	11979	926.8	103.5	1301	36.069
IB	0.160	0.004	0.525	0.606	0.146	0.02	0.19	0.4359
Alcalinidad	10011	2900	16640	6679.7	9133.7	8546	9769	98.838
SST	559.25	37.5	2730	1275.2
Fierro	31.539	9.34	111.51	46.382	21.159	17.12	25.197	5.7113
Niquel	1.092	0.646	1.969	0.6161	1.64	1.4	1.88	0.3394
Plomo	0.244	0.135	0.475	0.205	1.851	0.477	3.225	1.9431
Zinc	1.631	0.632	2.94	1.768	3.425	2.445	4.405	1.3859
Cobre	0.119	0.063	0.171	0.062	0.190	0.144	0.235	0.0643
Cadmio	0.026	0.008	0.038	0.097	2.727	3.49	1.964	1.079
Cromo	1.919	0.623	3.977	2.234	0.827	0.4122

IB: Índice de Biodegradabilidad; SST: Sólidos Suspendedos Totales.

Continuando con los estudios en este sitio, en el año 2008^[36], se realizaron otra serie de muestreos corroborando que en ambos periodos de tiempo el IB promedio estuvo en el rango de 0.15 a 0.16. Este índice toma gran relevancia dado que define en gran

medida el tipo de lixiviado y tratamiento al cual deberá someterse el líquido en cuestión. De acuerdo con diversos autores^[1,12], registros inferiores a 0.3 determinan que el lixiviado es maduro o de tipo III y por tanto, autores como Aziz *et al.*^[22] lo catalogan como poco biodegradable con la presencia de materiales orgánicos recalcitrantes que son parcialmente estables y biológicamente resistentes. De igual manera, los valores de pH y alcalinidad registrados corresponden a un lixiviado del tipo III, con valores entre el rango de 6.8-9.0 y 1,020-12,300 mg/L, respectivamente^[20]. De esta manera, la literatura recomienda^[10] que ante lixiviados de tal composición, los tratamientos fisicoquímicos deben ser considerados como primera etapa. Es así, que entre los años 2008 y 2009, se experimentó^[36] el tratamiento de estos líquidos bajo el proceso de coagulación-floculación -Figura 3- utilizando cloruro férrico y sulfato ferroso. Los resultados del estudio arrojaron que el primer coagulante fue por mucho más efectivo que el segundo, en la eliminación de materia orgánica medida como DQO con un 67.3% de remoción. En suma, dentro de las principales conclusiones derivadas de este trabajo, se tuvo que el proceso de coagulación-floculación aplicado a los lixiviados maduros del SDF de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, demostró ser efectivo en la remoción de carga orgánica medida como DQO cuando se empleó FeCl₃ como coagulante, obteniéndose las mejores eficiencias de remoción (67%) a pH 6 y a una dosis de 1.4 gr/L, bajo las condiciones de 250 y 30 rpm de mezcla rápida y lenta, respectivamente.



Fig. 3. Ensayos de coagulación-floculación en lixiviados maduros de Tuxtla Gtz.

Por tanto, con lo anterior se demuestra que el proceso de coagulación-floculación puede ser aplicado como un pretratamiento dentro de un sistema integrado de tratamiento para los lixiviados maduros producidos en el SDF de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, quedando pendiente de remover a través de un proceso avanzado de oxidación o de un sistema biológico, la carga orgánica remanente.

COMENTARIOS FINALES.

El panorama general presentado en este documento sobre las características de los lixiviados tipo III, sus repercusiones al medio y las investigaciones entorno a su tratabilidad a través de procesos fisicoquímicos en diferentes partes del mundo, así como su manejo en los SDF del territorio nacional, arrojan como puntos relevantes los siguientes comentarios:

- Los lixiviados representan hoy en día, uno de los problemas más desafiantes en el campo de la ingeniería del tratamiento de las aguas residuales, dada la heterogeneidad en su composición y la complejidad y cantidad de sus constituyentes.
- Los diferentes procesos fisicoquímicos probados en el tratamiento de lixiviados recalcitrantes alrededor del mundo, contrario a los resultados que ellos ofrecen en aguas residuales menos complejas, no son suficientes como única etapa medular dentro de un tren de tratamiento, dado que siempre estarán acompañados de otras técnicas fisicoquímicas, de procesos avanzados de oxidación, o bien, de sistemas biológicos para la remoción de los contaminantes, hasta alcanzar las concentraciones permisibles de descarga a cuerpos receptores o usos posteriores.
- En México, las investigaciones en el tema aún son escasas, constituyendo un gran reto y oportunidad para los Centros de Investigación, las Universidades, las Instituciones Gubernamentales, las empresas privadas y todo aquel individuo interesado en hacer frente a uno de los líquidos más complejos de tratar hoy en día y de gran potencial de contaminación al entorno por su fácil liberación al ambiente, lo que sin duda está representando riesgos a la salud de la población.
- En países desarrollados, los lixiviados realmente se están sometiendo a sistemas de tratamiento para la depuración de los mismos, contrario a las prácticas comunes a las que se recurre en Países como el nuestro, en la que la "tecnología" empleada es a base de lagunas de evaporación y sistemas de recirculación, que en su mayoría son deficientes y cuestionables por los problemas de salud que puede representar para los trabajadores. Prácticamente esta forma de manejar los lixiviados en México, ha caído en desuso en aquellos Países, donde la legislación dicta a que prácticamente los

lixiviados a pesar de su complejidad, sean vistos como un agua residual más a la que es necesario tratar.

- Finalmente, con lo antes expuesto, queda claro el gran campo por explorar en la búsqueda de tecnologías que hagan frente a la complejidad de estos líquidos, los sistemas hasta hoy aplicados en el País ya no son suficientes..., si es que algún día llegaron a serlo.

BIBLIOGRAFÍA.-

[1] Luna, Y., Ota, E., Vilches, L., Vale, J., Querol, X., Fernández, C. (2007). Use of zeolitised cal fly ash for landfill leachate treatment: A pilot plant study. *Waste Management*. **27**. 1877-1883

[2] Lopes, J., y Peralta, P. (2005). Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*. B123. 181-186.

[3] Wiszniowski, J., Robert, D., Gorska, J., Miksch, K., Weber, J. (2006). Landfill leachate treatment methods: A review. *Environ Chem Lett*. **4** (1). 51-61

[4] Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003. "Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un Sitio de Disposición Final de Residuos Sólidos Urbanos y de Manejo Especial". 20 de Octubre de 2004. p. 3

[5] Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (2003). Publicada en el DOF el 08 de Octubre de 2003. Última reforma DOF 19-06-2007.

- [6] Wang, F., Smith, D., & El-din, M. (2003). Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review. *Environmental Eng. Sci.* 2: 413-427.
- [7] Reinhart, D., Townsend, T. (1998). Landfill Bioreactor Design & Operation. Lewis Publishers. p. 18-19.
- [8] Bagchi, A. (1990). Design, construction and monitoring of Sanitary Landfill. Ed. Wiley. p. 44.
- [9] Amokrane, A., Comel, C., & Veron, J. (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Research.* **31** (11). 2775-82.
- [10] Kurniawan, T., Lo, W., y Chan, G. (2006). Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials.* B129. 80-100.
- [11] Tizaoui, C., Bouselmi, L., Mansouri, L. & Ghrabi, A. (2007). Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials.* **140**. 316-324.
- [12] Deng, Y. (2007). Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials.* **146**. 334-340
- [13] Giraldo E. (2001). Tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios. *Revista de Ingeniería.* Universidad de los Andes. No. 14.
- [14] Ziyang, L. & Youicai, Z. (2007). Size-fractionation and characterization of refuse landfill leachate by sequential filtration using membranes with varied porosity. *Journal of Hazardous Materials.* **147**. 257-264.

- [15] Renou, S., Givaudan, J., Poulain, S., Dirassouyan, F., & Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*. **150**. 468-493.
- [16] Castillo, B., Salazar, G., Méndez, N., & Sauri, R. (2006). Remoción de metales pesados en el lixiviado de un relleno sanitario mediante un tratamiento fisicoquímico. *XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales*.
- [17] Gray, D., Pollard, S., Spence, L., Smith, & Gronow, J. (2005). Spray irrigation of landfill leachate: Estimating potential exposures to workers and bystanders using a modified air box model and generalized source term. *Environmental Pollution*. **133**. 587-599
- [18] Primo, O., Rueda, A., Rivero, M., y Ortiz I. (2008). An Integrated process, Fenton reaction – ultrafiltration, for the treatment of landfill leachate: Pilot plant operation and analysis. *Ind. Engineering Chemical Research*. **47**. 946-952.
- [19] Deng, Y., y Englehardt J. (2006). Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*. **40**. 3683-3694.
- [20] Wang, F., Smith, D., & El-din, M. (2003). Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review. *Environmental Eng. Sci.* **2**: 413.127.
- [21] Monje, R. & Orta, de V. (2004). Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes. *Water Research*. **38**. 2359-2367.
- [22] Aziz, H., Alias, S., Assari, F., y Adlan M. (2007). The use of alum, ferric chloride and ferrous sulphate as coagulants in removing suspended solids, color and COD from semi-aerobic landfill leachate at controlled pH. *Waste Management & Research*. **25**. 556-565.

- [23] Ramalho R. S. (1993). Tratamiento de aguas residuales. Ed. Reverté.
- [24] Romero G. (2000). Tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios por métodos fisicoquímicos: influencia del pretratamiento sobre el proceso de adsorción como etapa de pulimiento. Tesis de Maestría. UNAM.
- [25] Méndez, N., Medina, H., Quintal, F., Sauri, R. & Castillo, B. (2002). Tratamiento de lixiviados con carbón activado. *Ingeniería* 6-3. Facultad de Ingeniería – UADY. pp. 19.
- [26] Metcalf & Eddy Inc. (1995). Ingeniería de Aguas Residuales “Tratamiento, vertido y reutilización”. Volumen 1. 3ª Edición. Mc Graw Hill.
- [27] Li, X., Zhao, Q., Hao, X. (1999). Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Management*. **19**. 409-415.
- [28] Li, T., Li, X., Chen, J., Zhang, G., y Wang, H. (2007). Treatment of landfill leachate by electrochemical oxidation and anaerobic process. *Water Environment Research*. **79** (5). 514-520.
- [29] Gupta, S., y Singh, G. (2007). Assessment of the efficiency and economic viability of various methods of treatment of sanitary landfill leachate. *Environ Monit Assess*. **135**. 107-117.
- [30] Zhao, Y.C., Li, H., Wu, J., Gu, G.W. (2002). Treatment of leachate by aged-refuse-based biofilter. *Journal Environmental*. 128, 662-668.
- [31] Lei, Y., Shen, Z., Huang, R., y Wang, W. (2007). Treatment of landfill leachate by combined aged-refuse bioreactor and electro-oxidation. *Water Research*. **41**. 2417-2426.

- [32] Méndez, N., Castillo, E., Sauri, M., Quintal, C., Giacomani, G., Jiménez, B. (2004). Tratamiento fisicoquímico de los lixiviados de un relleno sanitario. *Ingeniería* 8-2. Facultad de Ingeniería – UADY. p. 155.
- [33] Orta, de V., Rojas, V., Yañez, I., Monje, I., & Londoño, J. (2006). Alternativa de tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios en plantas de aguas residuales urbanas. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales*. Vol. 1. Núm.1.
- [34] Instituto Nacional Estadística y Geografía (2008). Área Metropolitana de la Ciudad de México. Estadísticas ambientales. Tema: Medio Ambiente. Asentamientos y Actividades Humanas. Residuos.
- [35] Cisneros, P., Ventura, C., Meza, G., Chávez, M., Colado, A., y Castañón, G., (2007). Composición fisicoquímica de los lixiviados generados en el basurero municipal de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. *Bol. Soc. Quím.* **1**. 39-41.
- [36] Nájera, H.; Castañón, J.; Figueroa, J. y Rojas-Valencia, M. (2009). Caracterización y tratamiento fisicoquímico de lixiviados maduros producidos en el sitio de disposición final de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México. *II Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos*. Barranquilla, Col. p. 1-9