

Tratamiento de lixiviados de RSU por coagulación-floculación acoplado con reacción foto-Fenton.

MSW Landfill Leachate Treatment by Coagulation-Flocculation Coupled with a Photo-Fenton Process

Doctorando:

Nahuel RODRIGUEZ MINUET

<https://orcid.org/0009-0006-7757-4995>

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina.

nahuel.minuet@mi.unc.edu.ar

Director/a:

Griselda Alejandra EIMER

Codirector/a:

Tamara Belén BENZAQUÉN

Resumen

Se evaluó un proceso de tratamiento de lixiviados de residuos sólidos urbanos (RSU) basado en una etapa de coagulación-floculación seguida de una reacción foto-Fenton. Se analizaron cuatro coagulantes mediante la metodología Jar Test, seleccionándose AlCl_3 como el más eficiente en términos de reducción de COT y color. Posteriormente, el efluente pretratado fue sometido a la reacción foto-Fenton de 180 minutos, optimizando las dosis iniciales de los reactivos y la frecuencia de reinyección de H_2O_2 . En todas las condiciones evaluadas se alcanzaron reducciones globales de COT superiores al 90%. El análisis cinético permitió identificar dos etapas: una fase inicial (0–90 minutos), limitada por reacciones paralelas, y una segunda fase, con mayor actividad oxidativa. La condición más eficiente correspondió a una dosis inicial de 100 mg/L de Fe^{+3} y 500 mg/L de H_2O_2 , con reinyecciones cada 30 minutos. Se comprobó que el incremento de la dosis inicial de Fe^{+3} reduce la eficiencia de remoción de COT.

Palabras clave: residuos sólidos urbanos (RSU); lixiviados; coagulación-floculación; foto-Fenton.

Abstract

A treatment process for municipal solid waste (MSW) landfill leachate was evaluated, consisting of a coagulation-flocculation step followed by a photo-Fenton reaction. Four coagulants were tested using the Jar Test methodology, with AlCl_3 selected as the most efficient in terms of TOC and color removal. Subsequently, the pretreated effluent was subjected to a 180-minute photo-Fenton reaction, optimizing the initial reagent doses and H_2O_2 reinjection frequency. Under all evaluated conditions, overall TOC reductions exceeding 90% were achieved. Kinetic analysis identified two stages: an initial phase (0–90 minutes), limited by parallel reactions, followed by a second phase characterized by higher oxidative activity. The most efficient condition involved an initial dose of 100 mg/L Fe^{+3} and 500 mg/L H_2O_2 , with reinjections every 30 minutes. It was also demonstrated that increasing the initial Fe^{+3} dose reduces TOC removal efficiency.

Keywords: Municipal solid waste (MSW); leachate; coagulation-flocculation; photo-Fenton.

Introducción

Los lixiviados de residuos sólidos urbanos (RSU) son efluentes generados en los rellenos sanitarios producto de la descomposición de la materia orgánica presente en la basura. Se caracterizan por tener una elevada toxicidad y carga orgánica que dificulta su tratamiento, principalmente mediante procesos biológicos, ampliamente usados debido a sus bajos costos (Gotvajin et al., 2015). En este marco, los procesos avanzados de oxidación (PAOs) surgen como una alternativa prometedora de pretratamiento debido a su capacidad de oxidar un amplio espectro de compuestos orgánicos, mejorando la biodegradabilidad del líquido tratado, y aumentando la eficiencia en posteriores tratamientos biológicos (Gautam et al., 2019). Estos procesos se basan en la generación de especies químicas altamente reactivas, como los radicales hidroxilos, capaces de oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos (Miklos et al., 2018).

Entre los distintos PAOs disponibles, se ha estudiado la aplicación de la reacción foto-Fenton y sus variantes en lixiviados, obteniendo resultados favorables (Pellenz et al., 2020). Aun así, es importante considerar que, en reacciones fotoquímicas, una elevada coloración o turbidez de la muestra disminuyen la eficiencia de los procesos, aumentando la cantidad de reactivos necesarios, así como el tiempo de operación (Silva et al., 2016).

En este trabajo se evalúa la aplicación de un pretratamiento por coagulación-floculación mediante la técnica de Jar Test con distintos coagulantes, para posteriormente aplicar la reacción foto-Fenton. Diversas dosis de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y hierro (Fe^{+3}) fueron probadas a fin de optimizar el proceso. Las muestras fueron extraídas del Complejo Ambiental Relleno Sanitario “Piedras Blancas”, ubicado Córdoba, Argentina.

Desarrollo

En primera instancia, se llevaron a cabo ensayos de coagulación-floculación del tipo Jar Test con el objetivo de determinar el coagulante y su dosis óptima para un pretratamiento de las muestras. Se evaluaron cuatro coagulantes: cloruro de aluminio (AlCl_3), cloruro férrico (FeCl_3), sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) y policloruro de aluminio comercial (PAC; $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$). Con cada uno de ellos, se ensayaron dosis equivalentes de 1000 mg/L de ion metálico. Las condiciones operativas del proceso, establecidas a partir de antecedentes reportados en la bibliografía (Silva et al., 2017), consistieron en una etapa de agitación rápida durante 5 minutos a 450 rpm, seguida de una etapa de agitación lenta durante 20 minutos a 50 rpm y un período de sedimentación de 60 minutos. Posteriormente, las muestras fueron centrifugadas a 2000 rpm durante 10 minutos y el sobrenadante obtenido fue separado para su posterior análisis. La eficiencia del pretratamiento se evaluó a partir de la reducción del carbono orgánico total (COT) y el color de las muestras tratadas. Para cuantificar este último parámetro, se empleó el área debajo de la curva de los espectros UV-Vis como indicador. Las determinaciones analíticas se realizaron utilizando un analizador de carbono orgánico total TOC-L (Shimadzu) y un espectrofotómetro UV-Vis Persee T7DS, respectivamente.

Posteriormente, el pH del sobrenadante obtenido de la coagulación fue ajustado al rango óptimo para la reacción foto-Fenton (2,8–3,0). La muestra acondicionada se colocó en un fotoreactor cilíndrico equipado con agitación magnética e irradiado superiormente mediante una lámpara LED de 30 W. Con el fin de determinar las condiciones operativas más adecuadas, se evaluaron diferentes concentraciones iniciales de H_2O_2 y Fe, así como distintas frecuencias de reinyección de reactivos, en una reacción de 180 minutos de duración. Durante los ensayos se tomaron muestras cada 30 minutos para determinar las concentraciones de COT, H_2O_2 y Fe^{Total} . El seguimiento de estos dos últimos parámetros se realizó mediante métodos colorimétricos, siguiendo las metodologías establecidas por OSHA e ISO 6.332, respectivamente.

Resultados

Los resultados obtenidos evidenciaron una buena capacidad de los coagulantes estudiados para reducir el color de la muestra (Tabla 1). Entre ellos, el AlCl_3 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ alcanzaron las mayores eficiencias de tratamiento en ambos parámetros analizados, mientras que la sal de hierro fue la de menor rendimiento. Dado su favorable desempeño, se seleccionó el AlCl_3 como agente coagulante para el pretratamiento de las muestras antes de la etapa foto-Fenton.

Reactivo	COT (%)	Color (%)
PAC	51	63
FeCl ₃	59	44
Al ₂ (SO ₄) ₃	79	69
AlCl ₃	84	68

Tabla 1: Resultados del Jar Test. Reducción porcentual de COT y color.

En la primera configuración evaluada para la reacción foto-Fenton, se emplearon concentraciones iniciales de 100 mg/L de Fe³⁺ y 500 mg/L de H₂O₂, incorporando reinyecciones de este último reactivo en la misma concentración cada 60 minutos (reacción R1). Bajo estas condiciones, se alcanzó una reducción del 53% del COT de la muestra previamente acondicionada (Figura 1.a).

La concentración de Fe^{Total} se utilizó como parámetro de control del proceso, dado que este reactivo no se consume durante la reacción, sino que participa continuamente en el ciclo redox Fe²⁺/Fe³⁺ (Babuponnusami et al., 2014). Por otro lado, el seguimiento del H₂O₂ evidenció un incremento en su velocidad de consumo a partir de los 60 minutos de tratamiento, agotándose aproximadamente 30 minutos después de cada reinyección. Esta situación afecta negativamente el proceso, ya que la ausencia de peróxido limita la generación de radicales hidroxilos, especies oxidantes clave de la degradación de la materia orgánica.

A fin de minimizar esta limitación, se incrementó la dosis total de H₂O₂ suministrada mediante la reducción del intervalo entre reinyecciones a 30 minutos (reacción R2). Bajo esta nueva configuración, la reducción de COT aumentó hasta un 68% (Figura 1.b). Asimismo, se observó una mayor permanencia de peróxido en el medio de reacción, evidenciándose un consumo más gradual a lo largo del tratamiento.

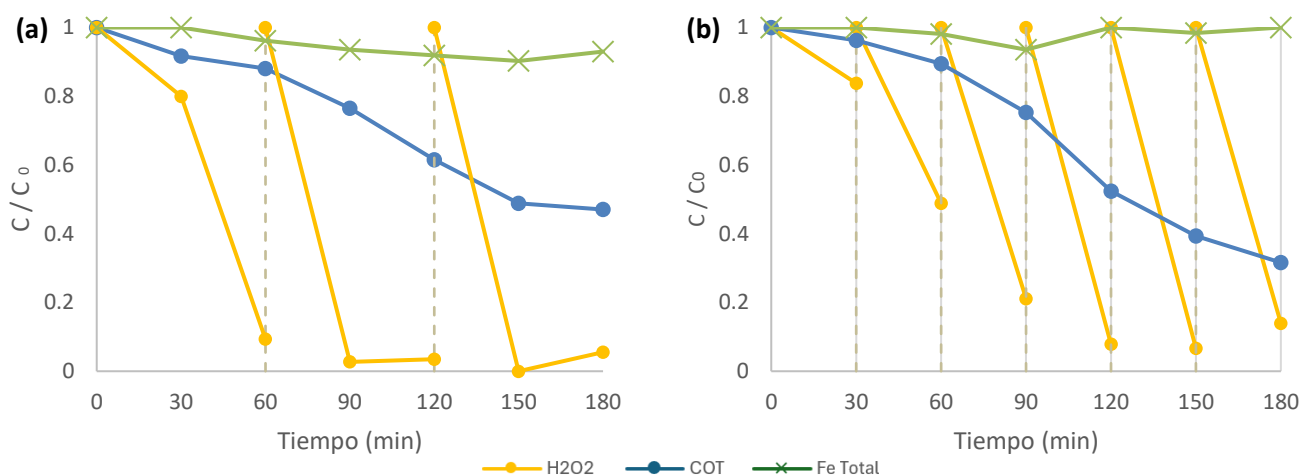


Figura 1: Resultados de la reacción foto-Fenton. (a) Reinyección de H₂O₂ cada 60 minutos (R1). (b) Reinyección de H₂O₂ cada 30 minutos (R2).

Adoptando una cinética de primer orden para la reducción de COT, apreciamos un comportamiento similar en ambas reacciones durante los primeros 90 minutos (Figura 2). Esto sugiere la presencia de una primera etapa afectada por reacciones secundarias, como la formación de complejos entre el hierro y la materia orgánica presente en el lixiviado, o el consumo de radicales en reacciones paralelas. A partir de ese punto, se observa un cambio en la tasa de reducción, duplicándose para R1, y triplicándose para R2, indicando que en esta fase la disponibilidad de H₂O₂ se vuelve más relevante.

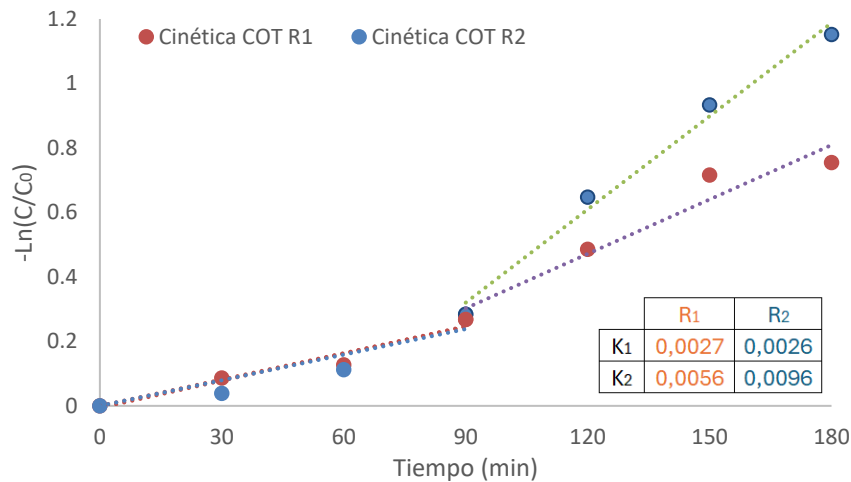


Figura 2: Comparación cinética entre las reacciones R1 y R2.

La dosis inicial de hierro también es un parámetro de gran importancia. En general, un aumento en la concentración de hierro se traduce en una mayor capacidad oxidativa (Babuponnusami et al., 2014). Sin embargo, dosis elevadas generan no solo un incremento en la coloración del efluente, sino también aumentos de la turbidez y de la concentración de sólidos suspendidos, lo que interfiere con la penetración de la radiación en el medio de reacción y consecuentemente disminuye la eficiencia del proceso (Babuponnusami et al., 2014). En función a ello, y tomando como referencia las condiciones de la reacción R2 (100 mg/L de Fe^{+3}), se evaluó el efecto del incremento de la dosis inicial de hierro empleando concentraciones de 150 mg/L (R3) y 200 mg/L (R4), y se procedió a realizar el mismo análisis de las constantes cinéticas obtenidas (Figura 3).

En R3 se aprecia, inicialmente durante los primeros 90 minutos, un incremento de la pendiente de aproximadamente 1,4 veces respecto de R2, seguido de una disminución en la velocidad de reacción durante la segunda fase de la reacción. Este comportamiento sugiere que el aumento en la concentración de hierro reduciría la influencia de las reacciones paralelas iniciales beneficiando la degradación; sin embargo, posteriormente la velocidad comienza a disminuir.

Por otro lado, la reacción R4, durante los primeros 90 minutos, mantiene una cinética prácticamente idéntica a la de R2; sin embargo, en la segunda fase la velocidad de degradación disminuye de manera marcada, alcanzando valores finales inferiores a los obtenidos en R2 y R3.

Estos resultados sugieren que concentraciones iniciales de Fe^{3+} más elevadas generan efectos adversos que limitan la eficiencia del proceso, siendo R2 la configuración óptima para la reducción de COT.

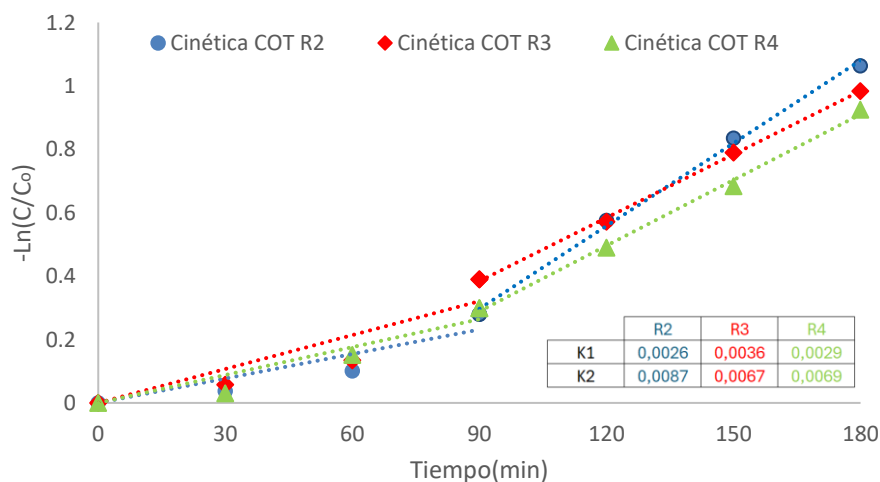


Figura 3: Comparación cinética entre reacciones R2, R3 y R4.

Conclusiones

Se lograron resultados favorables a partir del tratamiento propuesto, con reducciones de COT superiores al 90% en todos los sistemas evaluados. Los coagulantes analizados presentaron un buen desempeño en la reducción de color, obteniendo resultados destacados tanto con AlCl_3 como con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Los ensayos foto-Fenton revelan dos fases respecto a la cinética de reducción de COT, con una primera etapa de menor actividad producto de reacciones paralelas competitivas, seguido de una fase de mayor actividad cinética, donde el consumo de H_2O_2 incrementa, y en donde se hace evidente una fuerte dependencia de las concentraciones iniciales de este reactivo. Finalmente, se determinó que la dosis de hierro óptima mediante la cual se obtienen los mejores resultados en la reducción de COT fue de 100 mg/L, y que mayores dosis resultan perjudiciales para el proceso.

Utilización de herramientas IA

Declaro la utilización de la herramienta IA Chat GPT para su uso exclusivo en la optimización de la redacción y en correcciones gramaticales del texto. Confirmando que luego de la utilización, los contenidos obtenidos fueron revisados, constatados y editados, asumiendo plena responsabilidad por el contenido presentado en el presente trabajo.

Referencias

- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557–572. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2013.10.011>
- Gautam, P., Kumar, S., & Lokhandwala, S. (2019). Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 237, 117639. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.117639>
- Gotvajin, A. Ž., & Pavko, A. (2015). Perspectives on Biological Treatment of Sanitary Landfill Leachate. *Wastewater Treatment Engineering*. <https://doi.org/10.5772/60924>
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, 139, 118–131. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.03.042>
- Pellenz, L., Borba, F. H., Daroit, D. J., Lassen, M. F. M., Baroni, S., Zorzo, C. F., Guimarães, R. E., Espinoza-Quñones, F. R., & Seibert, D. (2020). Landfill leachate treatment by a boron-doped diamond-based photo-electro-Fenton system integrated with biological oxidation: A toxicity, genotoxicity and by products assessment. *Journal of Environmental Management*, 264, 110473. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.110473>
- Silva, J. O., Silva, V. M., Cardoso, V. L., Machado, A. E. H., & Trovó, A. G. (2016). Treatment of Sanitary Landfill Leachate by Photo-Fenton Process: Effect of the Matrix Composition. *Article J. Braz. Chem. Soc*, 27(12), 2264–2272. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160120>
- Silva, V. M., Gomes Júnior, O., Silva, J. O., Nossol, A. B. S., Sousa, R. M. F., Machado, A. E. H., & Trovó, A. G. (2017). Strategy for Treating a Landfill Leachate by Integration of Physico-Chemical and Photo-Fenton Processes. *Article J. Braz. Chem. Soc*, 28(9). <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170002>