



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

MASTER UNIVERSITARIO EN BIOTECNOLOGÍA ALIMENTARIA

**COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN Y SEPARACIÓN DE SÓLIDOS
DISUELTOS Y SUSPENDIDOS EN UN LIXIVIADO ESTABILIZADO DE
VERTEDERO**

TRABAJO FIN DE MASTER

POR

MANUEL GERARDO SÁNCHEZ SÁEZ

JULIO, 2013



**COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN Y SEPARACIÓN DE SÓLIDOS
DISUELTOS Y SUSPENDIDOS EN UN LIXIVIADO ESTABILIZADO DE
VERTEDERO**

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi agradecimiento sincero a las personas que han compartido conmigo este camino.

Agradecer a mi tutor, Antonio Lavín, el haberme transmitido sus conocimientos y haberme contagiado su optimismo, ambos siempre tan necesarios.

En especial a Paula Oulego, por prestarme su ayuda en mis primeros pasos, demostrando poseer una inagotable paciencia, cuando me encontró más verde que una oliva.

A Sergio Collado, a quien tanto acudí en busca de consejo, y que ha sido para mí un guía indispensable en mi progresión.

A José Luis Urrea, siempre dispuesto a prestarme su ayuda desinteresada; el descubrimiento de esos “truquillos” de Excel me ahorró muchos rompederos de cabeza.

A mis compañer@s del máster, con l@s que he compartido el desánimo, la incertidumbre, algunos conocimientos, muchos descubrimientos y el premio al esfuerzo.

Sin olvidar a l@s compañer@s del grupo de Tecnología de Bioprocesos y Reactores, dirigido por Mario Díaz: Roxana, Ismael, Quique, Saúl, David, Ana, Rodrigo... con los que compartí durante muchos días el espacio vital del laboratorio.

ÍNDICE

RESUMEN	13
ABSTRACT	15
LISTA DE FIGURAS.....	17
LISTA DE TABLAS.....	21
1. INTRODUCCIÓN	23
1.1. PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	23
1.2. OBJETIVOS	25
2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.....	27
2.1. LOS LIXIVIADOS	27
2.1.1. Generación de lixiviados	27
2.1.2. Composición de los lixiviados	28
2.1.3. Gestión y tratamiento de los lixiviados	31
2.1.3.1. Gestión de los lixiviados	31
2.1.3.2. Tratamiento de los lixiviados	32
2.2. SUSTANCIAS HÚMICAS	34
2.2.1. Propiedades de las sustancias húmicas.....	36
2.2.2. Efecto del pH en la solubilización y el estado de agregación de los ácidos húmicos en estado coloidal	37
2.3. PRECIPITACIÓN QUÍMICA COMO BASE DEL TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO.....	38
2.3.1. Etapas del tratamiento físico-químico	39
2.3.1.1. Coagulación	39
2.3.1.2. Floculación	42
2.3.1.3. Decantación o flotación.....	44
2.3.2. Fases del proceso de coagulación-floculación	44

3. CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES	47
3.1. VARIABLES	47
3.2. PARÁMETROS	49
4. MATERIALES Y MÉTODOS DE ANÁLISIS	53
4.1. EXPERIMENTACIÓN INICIAL	53
4.2. PROCEDENCIA DEL LIXIVIADO.....	53
4.3. REATIVOS EMPLEADOS.....	55
4.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN	56
4.4.1. Aplicación de reactivos	56
4.4.2. Agitación	58
4.4.3. Centrifugación	58
4.4.4. Separación sólido-líquido	59
4.5. MÉTODOS ANALÍTICOS	60
4.5.1. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	60
4.5.1.1. Materiales	60
4.5.1.2. Procedimiento analítico	61
4.5.2. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno después de 5 días (DBO₅)	63
4.5.2.1. Materiales	63
4.5.2.2. Procedimiento analítico	64
4.5.3. Examen y determinación del color	67
4.5.3.1. Materiales	67
4.5.3.2. Procedimientos analíticos	67
4.5.4. Determinación del pH	69
4.5.4.1. Materiales	69
4.5.4.2. Procedimientos analíticos	69
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71

5.1. TRATAMIENTO ENSAYADO EN UNA DISOLUCIÓN MODELO DE AH.	71
5.1.1. Análisis del efecto de la variación del pH	71
5.1.2. Análisis del efecto de la aplicación del coagulante sin ajuste del pH	72
5.1.2.1. Efecto del sulfato férrico	72
5.1.2.2. Efecto del sulfato de aluminio	74
5.1.3. Análisis del efecto de la aplicación del coagulante con ajuste previo del pH	76
5.1.3.1. Efecto del sulfato férrico	76
5.1.3.2. Efecto del sulfato de aluminio	77
5.2. TRATAMIENTO ENSAYADO EN EL LIXIVIADO	78
5.2.1. Análisis del efecto de la variación del pH	79
5.2.2. Análisis del efecto de la aplicación del coagulante sin ajuste del pH	80
5.2.2.1. Efecto del sulfato férrico	80
5.2.2.2. Efecto del sulfato de aluminio	82
5.2.3. Análisis del efecto de la aplicación del coagulante con ajuste previo del pH	84
5.2.3.1. Efecto del sulfato férrico	84
5.2.3.2. Efecto del sulfato de aluminio	86
5.3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	87
6. CONCLUSIONES	89
7. SÍMBOLOS	91
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
9. ANEXO. Análisis del efecto del orden en la adicción de reactivos.	

RESUMEN

Los rellenos sanitarios conllevan una gran responsabilidad, el control y tratamiento de los lixiviados producidos, pues estos deben ser recolectados y tratados para evitar la contaminación del suelo y de los acuíferos subterráneos. Este tratamiento sin embargo, debido a la gran variabilidad en composición de los lixiviados, y a las diferentes características existentes entre un relleno sanitario y otro, requiere un estudio individual y por ende tratamientos específicos de acuerdo a sus características.

Los compuestos recalcitrantes presentes en los lixiviados estabilizados no son susceptibles a los procesos biológicos. La eliminación efectiva de estas sustancias sólo se puede lograr a través de procesos físico-químicos, tales como la oxidación avanzada y especialmente de adsorción con carbón activado o sistemas de membranas, o una combinación de éstos con métodos convencionales de precipitación química.

Este proyecto de investigación está orientado en la búsqueda de la optimización de los pre-tratamientos fisicoquímicos convencionales, de coagulación-floculación, como aplicación en la eliminación eficaz de compuestos orgánicos refractarios en un antiguo lixiviado de vertedero, estableciendo para ello los rendimientos más efectivos y las condiciones de operación más favorables.

ABSTRACT

Landfills involve a great responsibility, in control and treatment of leachate, as these must be collected and treated to prevent contamination of soil and groundwater aquifers. Due to the large variability in leachate composition and the different characteristics between landfills, leachate treatments require an individual studies and therefore specific treatments according to their characteristics.

There are recalcitrant compounds in stabilized leachates which show a low biodegradability. The effective removal of these substances can only be achieved by physical and chemical processes, such as advanced oxidation and especially adsorption by activated carbon or membrane systems, or a combination of these ones with conventional chemical precipitation methods.

The aim of this research is to optimize conventional physicochemical coagulation-flocculation pretreatments for the efficient removal of recalcitrant compounds in landfill leachates. In this way, the most advantageous operational conditions based on COD and color removal efficiencies were established.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fases de estabilización de la materia orgánica biodegradable en un relleno sanitario.....	30
Figura 2: Explotación de un depósito controlado. Preparación de un vaso para el vertido de residuos.	31
Figura 3: Propiedades fisicoquímicas de las SH.	37
Figura 4: Estructura modelo del AH.	37
Figura 5. Fases de la coagulación.....	45
Figura 6. Revestimiento impermeable que cubre el fondo del vaso del vertedero.	54
Figura 13. Formación de flóculos.....	57
Figura 14. Espuma formada durante la adicción de altas concentraciones de coagulante	58
Figura 15. Fangos depositados tras la centrifugación de las muestras, obtenidos a partir de sales de aluminio o de hierro	59
Figura 16. Extracción y trasvasado del sobrenadante formado tras la centrifugación de las muestras.....	60
Figura 17. Equipo para la determinación de la DQO.	61
Figura 18. Lectura de la absorbancia de las muestras en el espectrofotómetro.....	63
Figura 19. Equipo OxiTop® para la determinación de la DBO ₅	64
Figura 20. Display incorporado en el cabezal medidor	66
Figura 21. Ejemplo de la medida de la absorbancia realizando un barrido en el espectro visible.....	68
Figura 22. pH-metro utilizado en los análisis del pH.	69
Figura 23. Evolución de la DQO frente a la variación del pH.	71
Figura 24. Evolución del color de la muestra frente a la variación del pH.	72

Figura 25. Evolución de la DQO y del pH frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+}	73
Figura 26. Evolución de la DQO, en términos de rendimiento, frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+}	73
Figura 27. Evolución del color, frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+}	74
Figura 28. Evolución de la DQO y del pH frente a diferentes concentraciones de Al^{3+}	74
Figura 29. Evolución de la DQO, en términos de rendimiento, frente a diferentes concentraciones de Al^{3+}	75
Figura 30. Evolución del color, frente a diferentes concentraciones de Al^{3+}	75
Figura 31. Evolución de la DQO frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+} , a distintos valores de pH.....	76
Figura 32. Evolución del color frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+} , a distintos valores de pH.....	77
Figura 33. Evolución de la DQO frente a diferentes concentraciones Al^{3+} a distintos valores de pH.....	78
Figura 34. Evolución del color frente a diferentes concentraciones Al^{3+} a distintos valores de pH.....	78
Figura 35. Evolución de la DQO frente a la variación del pH.	79
Figura 36. Evolución del color de la muestra frente a la variación del pH.	80
Figura 37. Evolución de la DQO y del pH frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+}	81
Figura 38. Evolución de la DQO, en términos de rendimiento, frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+}	81
Figura 39. Evolución del color, frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+}	82
Figura 40. Evolución de la DQO y del pH frente a diferentes concentraciones de Al^{3+}	82

Figura 41. Evolución de la DQO, en términos de rendimiento, frente a diferentes concentraciones de Al^{3+}	83
Figura 42. Evolución del color, frente a diferentes concentraciones de Al^{3+}	83
Figura 43. Evolución de la DQO frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+} , a distintos valores de pH.....	85
Figura 44. Evolución del color frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+} , a distintos valores de pH.....	85
Figura 45. Evolución de la DQO frente a diferentes concentraciones Al^{3+} a distintos valores de pH.....	86
Figura 46. Evolución del color frente a diferentes concentraciones Al^{3+} a distintos valores de pH.....	87

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tecnologías disponibles para el tratamiento de lixiviados.....	33
Tabla 2. Volumen de mezcla recomendado por el fabricante del equipo para los distintos rangos de concentración de DBO ₅	65

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

Dentro de la estrategia global de gestión de residuos, la prioridad de tratamiento se suele establecer según la siguiente secuencia: prevención, minimización, reutilización, reciclaje, valorización y eliminación. El vertido siempre se considera como última alternativa, debido a los problemas que plantea de disponibilidad de terreno y riesgo de contaminación del suelo y de las aguas subterráneas.

A pesar de ello, los rellenos sanitarios constituyen el método más extendido para el confinamiento de residuos sólidos urbanos debido a su bajo costo de operación y mantenimiento. Además, las instalaciones de eliminación por vertido representan un elemento indispensable dentro de una planificación global de residuos, debido a que las técnicas de reducción en origen (minimización, reciclado, valorización, etc.) no garantizan por sí solas la desaparición de los residuos, mientras que algunas tecnologías de tratamiento de residuos generan a su vez nuevos residuos (lodos de tratamiento físico-químico, fangos de tratamiento biológico, cenizas de destrucción térmica, etc.) cuya única alternativa de gestión actual consiste en su almacenamiento controlado.

Un vertedero o depósito controlado es una instalación para almacenamiento de residuos en superficie o subterráneo, por tiempo indefinido, en condiciones de total seguridad para el medio ambiente, provisto de las medidas constructivas y de control oportunas para garantizar que no se produzca la contaminación del medio. Por tanto, los criterios específicos de diseño para la construcción y explotación de un depósito controlado estarán encaminados a minimizar y controlar la posibilidad de contacto entre la carga contaminante contenida en los residuos y el entorno circundante.

Sin embargo, este tipo de eliminación de residuos conlleva el problema de la lixiviación, como resultado de infiltración de líquido a través de los residuos sólidos. Los lixiviados representan el principal impacto ambiental de un vertedero a largo plazo por la consecuente movilización y transporte de sus elementos contaminantes (El-Fadel et al., 1997), mientras que otros efectos como la producción intensiva de gas son

característicos sólo de la primera etapa de degradación de los residuos (10 años aproximadamente) (Ahel et al., 1998). Aunque la vida media de contaminación de un vertedero se considera menor de 30 años (mínimo periodo post-clausura), la vida de contaminación de estos se puede ampliar a varios cientos de años.

En la actualidad, la producción de lixiviado y su gestión constituye uno de los mayores problemas asociados a la eliminación de residuos en vertederos. Este problema se agrava por la existencia de vertederos que aún operan sin una barrera impermeable o un sistema efectivo de recogida y de tratamiento del lixiviado (Tatsi et al., 2002). Por todo ello, el establecimiento de soluciones adecuadas al problema de los lixiviados representa en estos momentos una necesidad prioritaria.

Uno de los efectos ambientales más serios provocados por el manejo inadecuado de los RSU es la contaminación de los acuíferos (también del suelo), muchos de los cuales son fuentes de abastecimiento de agua potable. La materia orgánica de los residuos provoca una disminución del oxígeno disuelto y un aumento de los nutrientes (nitrógeno y fósforo), todo lo cual contribuye al crecimiento descontrolado de algas y genera procesos de eutrofización. Los RSU están mezclados frecuentemente con residuos peligrosos industriales, lo que origina, a su vez, contaminación química. Como consecuencia de todo lo explicado anteriormente, se produce la pérdida de un recurso indispensable y escaso como es el agua, ya sea para consumo humano o para recreación, se destruye la fauna acuática y también se deteriora el paisaje, lo que acarrea grandes inversiones si se quieren emprender trabajos de recuperación.

La relación DBO/DQO (demanda biológica de oxígeno/ demanda química de oxígeno) puede ser considerada como una medida de la biodegradabilidad de la materia orgánica y por tanto de la madurez del lixiviado (El-Fadel et al., 2002). Esta relación tiende a descender a medida que la edad del vertedero aumenta, variando de 0,5 en lixiviados relativamente jóvenes a valores comprendidos entre 0,05 y 0,2 en lixiviados más antiguo (más estabilizados) (Tatsi et al., 2002). Este hecho sugiere que en lixiviados frescos existe una mayor proporción de materia orgánica biodegradable que en lixiviados antiguos. Se ha demostrado que en lixiviados frescos aproximadamente 2/3 del carbono orgánico total consiste en ácidos grasos de cadena corta, mientras que en

lixiviados antiguos, los principales compuestos orgánicos son refractarios, y por tanto no biodegradables, tales como ácidos húmicos y fúlvicos (Kjeldsen et al., 2002; Tatsi et al., 2002).

Los tratamientos biológicos sólo son efectivos en lixiviados jóvenes mientras que, como se ha mencionado anteriormente, los lixiviados estabilizados tienen una escasa biodegradabilidad. La eliminación efectiva de los contaminantes refractarios sólo se puede lograr a través de la aplicación de métodos fisicoquímicos, tales como la oxidación avanzada y, la adsorción con carbón activado, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa, o una combinación de éstos con métodos fisicoquímicos convencionales de coagulación-floculación.

Se ha demostrado que la capacidad de eliminación de DQO no es la misma para lixiviados frescos que para lixiviados estabilizados, sino que existe una relación entre el factor de biodegradabilidad (relación DBO/DQO) y el efecto de la coagulación, de forma que la coagulación es efectiva para el tratamiento de lixiviados de vertederos antiguos (con baja relación DBO/DQO), pero ineficaz en el caso de lixiviados jóvenes (de mayor relación DBO/DQO) (Tatsi et al., 2003). Según algunos autores, el porcentaje de eliminación de DQO obtenido mediante coagulación-floculación se encuentra generalmente entre un 10% y un 25% para lixiviados jóvenes y entre un 50% y un 65% para lixiviados estabilizados (Amokrane et al., 1997).

1.2. OBJETIVOS

Este proyecto de investigación está orientado en la búsqueda de la optimización de los pre-tratamientos fisicoquímicos convencionales, de coagulación-floculación, como aplicación en la eliminación eficaz de compuestos orgánicos refractarios en un antiguo lixiviado de vertedero, estableciendo para ello los rendimientos más efectivos y las condiciones de operación más favorables.

Como resultado de la amplia diversidad en las características del lixiviado, el diseño de los sistemas para su tratamiento es un proceso complicado y debe ser abordado de forma individualizada. Por esta misma razón, inicialmente se procederá a la caracterización del

lixiviado a tratar, analizando parámetros tan determinantes como la DBO_5 y la DQO, así como la relación entre estas (DBO_5/ DQO) como factor indicativo de la biodegradabilidad del lixiviado.

Posteriormente, se realizará un análisis de la influencia de las principales variables que intervienen en este tipo de tratamiento: principalmente, el rango óptimo de pH, la intensidad de la agitación y el tiempo de mezcla más adecuados, el tipo y la dosis de reactivos, para en consecuencia, establecer las condiciones de operación más favorables que mejoren la eficacia final del tratamiento en la reducción de distintos parámetros como la DQO o el color.

En consecuencia, se pueden establecer los siguientes objetivos a alcanzar:

1. Identificar las características del lixiviado y su susceptibilidad a tratamiento por métodos físico-químicos.

- II. Determinar los rendimientos de eliminación de DQO y de color del lixiviado, alcanzables mediante un tratamiento de precipitación química. Ello requiere la determinación de los reactivos adecuados y sus dosis óptimas, así como la evaluación de la influencia de la carga contaminante y del pH del lixiviado.

2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

2.1. LOS LIXIVIADOS

Se denominan *vectores de dispersión* a los agentes, naturales o de origen humano, que son capaces de liberar los contaminantes de los residuos depositados, posibilitando su propagación en el medio. El vector de dispersión más importante es el agua, tanto aguas subterráneas como superficiales que, en contacto con los residuos, disuelven o arrastran la contaminación, afectando a la calidad del aire, aguas y suelo. Para evitar estos efectos, un depósito controlado deberá estar dotado de medidas constructivas, operativas y vigilancia que controlen y minimicen el contacto de los vertidos con esos vectores de dispersión.

Un adecuado diseño de ingeniería del vertedero puede prevenir o reducir al mínimo la fuga de lixiviados. Las medidas incluyen la disposición de revestimientos adecuados, el desvío de la escorrentía superficial y la instalación de sistemas de recogida eficientes del lixiviado para su tratamiento en la instalación. Sin embargo, la mayoría de estas medidas sólo pueden ser aplicadas en los vertederos de nuevo diseño. Algunos vertederos antiguos siguen generando grandes cantidades de lixiviados, que deben ser tratados antes de su depósito o vertido.

2.1.1. Generación de lixiviados

La formación de lixiviados es el resultado de la percolación intermitente de agua a través de la masa de residuos, lo que produce el arrastre y la solubilización de los compuestos solubles contenidos en el vertido o generados en los procesos de degradación biológica. Las fuentes de agua de percolación son principalmente la precipitación y la escorrentía, que se filtran a través de la cobertura del relleno, y en menor medida, el contenido de humedad inicial de basura (El-Fadel et al., 1997).

Por tanto, la cantidad y la calidad del lixiviado estarán determinadas principalmente por las características geológicas de la localización del vertedero y las condiciones meteorológicas que determinarán la disponibilidad de agua (Tatsi y Zouboulis, 2002),

así como las características de los residuos, la superficie del relleno y el suelo subyacente, los procedimientos de explotación y los tratamientos de eliminación a los que se sometan los residuos. Así mismo, la calidad de los lixiviados de vertedero es altamente dependiente de la etapa de fermentación en que se encuentra el relleno sanitario (tiempo de permanencia) (Kjeldsen et al., 2002). Los subproductos de los procesos bioquímicos contribuyen de manera significativa a la concentración de los compuestos orgánicos en el lixiviado, en particular durante las primeras etapas de la descomposición de la materia orgánica.

2.1.2. Composición de los lixiviados

Las características de la composición del lixiviado dependen fundamentalmente del balance hídrico del vertedero, de la tipología y de los residuos depositados, así como de los diversos procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en su interior.

En los vertederos que admiten *residuos inorgánicos* los procesos de degradación biológica son poco importantes, con lo que la composición de los lixiviados depende directamente de la lixiviabilidad de los residuos vertidos. La Decisión del Consejo 2003/33/CE establece dicha lixiviabilidad como criterio fundamental de admisión, asegurando que no se superen ciertos valores máximos para la carga contaminante, lo que acota superiormente la composición final del lixiviado.

En aquellos vertederos que reciben *residuos biodegradables* (fundamentalmente de RSU), la materia orgánica experimenta un proceso de biodegradación por acción de los microorganismos. Una compleja serie de reacciones químicas y biológicas ocurre durante los procesos de descomposición. Esta evolución tiene lugar de acuerdo con unas fases definidas (Kjeldsen et al., 2002) que se describen a continuación:

- Fase I: Degradación Aeróbica. Los residuos biodegradables son degradados por los microorganismos aeróbicos, con producción de compuestos orgánicos, dióxido de carbono y agua. También se produce generación de calor, que favorece la multiplicación de los microorganismos.

- Fase II: Hidrólisis y fermentación. Comienza a reducirse el oxígeno y empiezan a desarrollarse las condiciones anaeróbicas. El nitrato y el sulfato son reducidos a gas nitrógeno y sulfuro de hidrógeno. Comienza el proceso de hidrólisis de los compuestos orgánicos complejos en ácidos orgánicos y productos intermedios.
- Fase III: Ácida. Los compuestos hidrolizados se transforman en ácidos grasos. Debido a ello, el pH de los lixiviados baja hasta 5,5 – 6,5, aumentando la movilidad de los metales pesados. El lixiviado se caracteriza por una carga orgánica muy elevada.
- Fase IV: Metanogénica. Los ácidos grasos son transformados en dióxido de carbono y metano. El pH aumenta hasta 7,5-9. Se producen reacciones de formación de complejos y precipitación de los metales. Debido a ello, la carga contaminante del lixiviado desciende notablemente.
- Fase V: Maduración final. Al consumirse todos los nutrientes disponibles, finaliza la producción de gases, lo que favorece una lenta reaparición del oxígeno, hasta restablecerse las condiciones naturales del entorno.

La figura 1 muestra la evolución que sufren los rellenos sanitarios a lo largo del tiempo, repercutiendo en la composición del lixiviado.

En realidad, debido a que la basura se entierra en los vertederos durante muchos años, es muy común que las diferentes partes del vertedero puedan estar en diferentes fases de descomposición. En consecuencia, debido a que hay una fuerte relación entre el estado de descomposición de la basura y las características asociadas a los lixiviados, la composición de estos también puede variar a lo largo de un mismo relleno sanitario (Kjeldsen et al., 2002).

Incluso después de la clausura de un vertedero, cuando este deja de aceptar residuos y se coloca una cubierta final sobre el relleno, estos procesos de descomposición continúan desarrollándose.

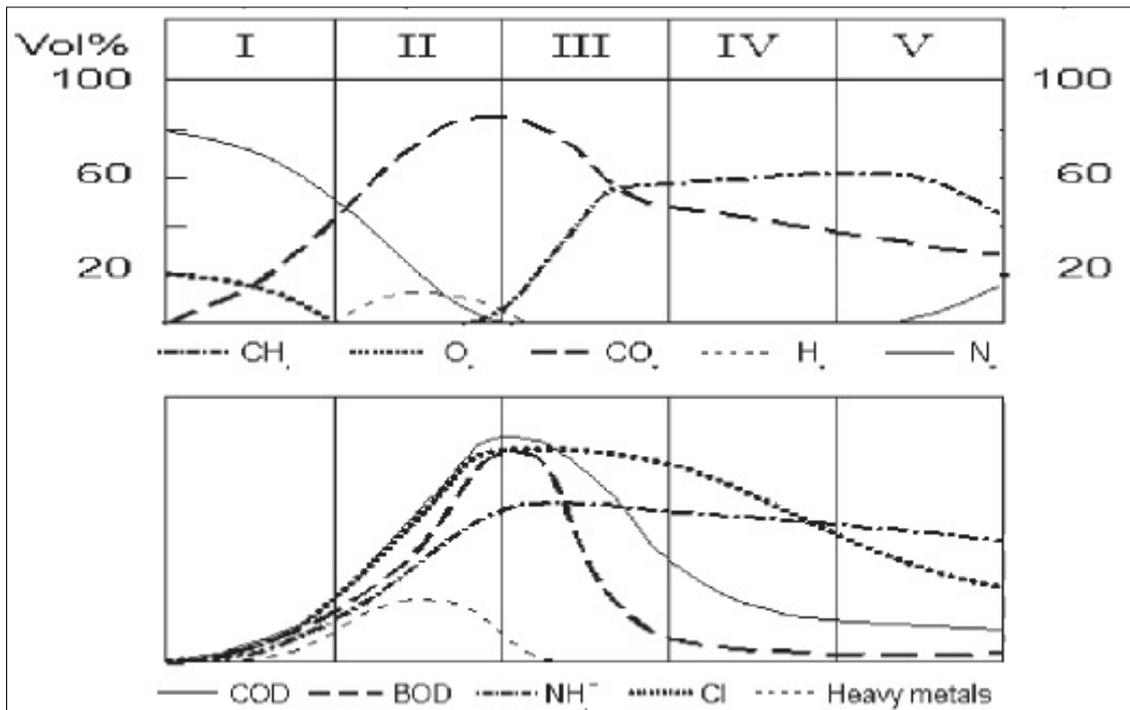


Figura 1: Fases de estabilización de la materia orgánica biodegradable en un relleno sanitario que muestra las tendencias generales en la calidad del gas y en la composición del lixiviado: I) ajuste inicial, II) fase de transición, III) fase ácida, IV) fermentación del metano, V) fase de maduración. (Kjeldsen et al., 2002).

Los lixiviados de vertedero contienen contaminantes que pueden clasificarse en cuatro grupos: materia orgánica disuelta, macrocomponentes inorgánicos (calcio, magnesio, hierro, sodio, amoníaco, carbonatos, sulfatos y cloruros), metales pesados (manganeso, cromo, níquel, plomo y cadmio), y compuestos orgánicos xenobiótico (Kjeldsen et al., 2002). Los datos existentes muestran altas concentraciones de todos los componentes en el lixiviado en la temprana fase ácida debido a la fuerte descomposición y lixiviación. En la fase metanogénica se observa una mayor estabilidad de los lixiviados, con concentraciones más bajas y una baja relación DBO/ DQO. En general, se observan bajas concentraciones de metales pesados. En contraste, la concentración de amoníaco no disminuye, y muchas veces constituye una importante carga contaminante a largo plazo en el lixiviado.

2.1.3. Gestión y tratamiento de los lixiviados

2.1.3.1. Gestión de los lixiviados

El sistema de recogida y evacuación del lixiviado es una infraestructura básica en el funcionamiento del vertedero. Su función principal es la recogida y conducción de los lixiviados al exterior del vaso de vertido (figura 2), minimizando el tiempo de contacto de estos con los residuos. Habitualmente los lixiviados son recogidos en una balsa de almacenamiento temporal hasta su tratamiento.

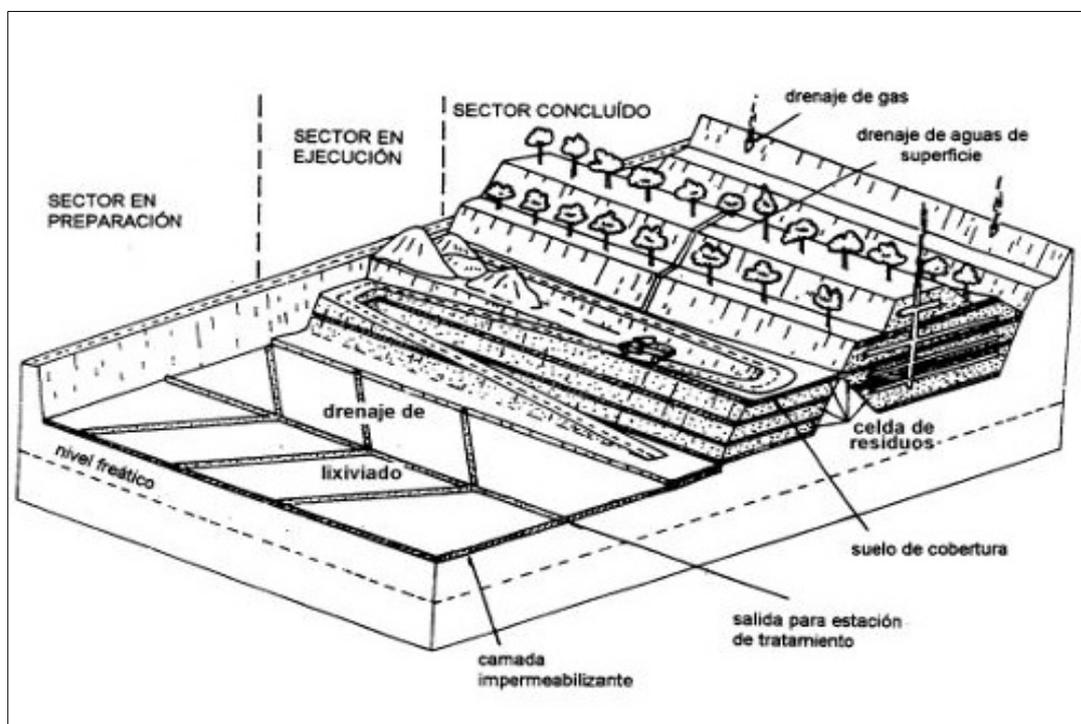


Figura 2: Explotación de un depósito controlado. Preparación de un vaso para el vertido de residuos.

Una práctica habitual en los vertederos de residuos sólidos urbanos es la *recirculación del lixiviado*, con el fin de uniformizar los ratios de biodegradación. Las ventajas potenciales que se obtienen mediante este procedimiento son las siguientes:

- Incrementar la cantidad y calidad de la producción del gas metano.
- Reducción del coste de la infraestructura de recogida y almacenamiento.

- Mejora del asentamiento del vertedero.
- Acelerar el proceso de estabilización de los residuos, con el fin de reducir el tiempo y costo de mantenimiento post-clausura.

El empleo de esta técnica debe ser contemplado durante la fase de diseño para evitar los problemas específicos asociados a la recirculación tales como asentamientos diferenciales (estabilidad de la masa de residuos), incremento de la altura del nivel de líquido en el interior del vertedero, filtraciones a través de los taludes laterales y aumento inicial de la carga contaminante del lixiviado.

2.1.3.2. Tratamiento de los lixiviados

La selección de la sistema para el tratamiento del lixiviado depende por un lado, de su volumen y composición; y por otro, del medio donde se realizará su vertido (cauce público, alcantarillado público, depuradora), fijándose en caso unos parámetros límite que deben cumplirse de forma previa al vertido.

Seguidamente, se describen las técnicas principales para tratamiento de lixiviados. Es muy frecuente el empleo de varias técnicas para obtener los parámetros de vertido requeridos.

Tratamientos biológicos

- a) *Depuración anaerobia*, degradación de la materia orgánica por acción de los microorganismos, con producción de metano, al igual que ocurre en el interior del vertedero.
- b) *Depuración aerobia* de la materia orgánica con producción de CO₂ y H₂O (por ejemplo lodos activos). Este sistema es más estable frente a las variaciones que el anterior.

Tratamientos físico - químicos

- a) *Coagulación-floculación-precipitación*, mediante la adicción de reactivos.

- b) *Ósmosis inversa*, mediante el empleo de membranas semipermeables que separan los lixiviados en dos fracciones. Es un sistema relativamente costoso, debido a la corta duración de los filtros.
- c) *Oxidación química*. El agente oxidante puede ser gaseoso (ozono), líquido (peróxido de hidrógeno) o sólido (permanganato potásico).
- d) *Evaporación*. Proceso consistente en la concentración de los contaminantes mediante evaporación y destilación.
- e) *Adsorción en carbón activo*. El material utilizado es carbón activado granular, que se caracteriza por una elevada relación entre su superficie específica y su volumen. Con los pre-tratamientos adecuados, es capaz de eliminar hasta el 99% de los componentes orgánicos del lixiviado. Su principal inconveniente es su coste de instalación y mantenimiento, que es muy elevado.
- f) *Arrastre por aire* (Air Stripping). Habitualmente se emplea como pre-tratamiento para la eliminación del metano y del amoníaco disueltos en el lixiviado.

Dada la complejidad química de los lixiviados, normalmente su tratamiento adecuado implica una combinación de distintas tecnologías. En la tabla 1 se muestran, a modo de resumen, las diferentes tecnologías disponibles para el tratamiento de los lixiviados:

Tabla 1. Tecnologías disponibles para el tratamiento de lixiviados.

Tratamientos Térmicos	Tratamientos Biológicos	Tecnologías de Membranas	Tratamientos Físico-químicos
Secado	Fangos Activos	Ósmosis inversa	Stripping amoníaco
Evaporación	Lechos bacterianos	Ósmosis directas	Carbón activo
Evapocondensación	Biodiscos	Filtración	Procesos avanzados de oxidación
	Lagunaje	Ultrafiltración	Coagulación-floculación

Debido a la complejidad de la matriz del lixiviado es muy difícil que un solo tipo de tratamiento consiga un efluente apto para ser vertido al medio natural, por lo que en muchas ocasiones los tratamientos completos consisten en la suma de diferentes procesos en serie, lo que confiere una complejidad importante al tratamiento y en este sentido el desarrollo de programas I+D+i (investigación, desarrollo e innovación) se hacen casi imprescindibles para desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento que se adapten a la naturaleza de los lixiviados.

Un problema importante en el tratamiento de lixiviados es la gestión y tratamiento de residuos generados. Si bien dependen de la tecnología empleada, los más habituales son:

- Lodos de sólidos en suspensión procedentes de coagulación-floculación generados en la precipitación/flotación.
- Soluciones concentradas de los procesos de ósmosis inversa.
- Carbón activo agotado.
- Lodos de tratamiento biológico.

Todos estos residuos deben ser objeto de tratamiento y gestión específica de forma previa a su vertido final.

2.2. SUSTANCIAS HÚMICAS

El término sustancias húmicas (SH) agrupa a un conjunto de sustancias coloreadas formadas por procesos bioquímicos a partir de restos orgánicos en descomposición. En los textos se habla también de *materia orgánica refractaria* o *compuestos orgánicos recalcitrantes* cuando se refiere a estas sustancias por la resistencia a la degradación, tanto microbiológica como química, que las caracteriza.

Las sustancias húmicas son la fracción más estable de la materia orgánica de los suelos y puede persistir por miles de años. Se originan de la degradación microbiana de

biomoléculas de origen vegetal (y posiblemente también de origen animal), como por ejemplo lignina.

Estudios documentados, realizados en depósitos controlados de residuos urbanos de diferente antigüedad, sostienen que el grado de humificación de los lixiviados analizados aumenta a medida que aumenta la edad del vertedero del que proceden (Kang et al., 2002; Xiaoli et al., 2007).

Las sustancias húmicas son la fuente más importante de carbono orgánico en ambientes terrestres y acuáticos (Senesi y Loffredo, 1999), y desempeñan un papel fundamental en el medio natural. Muestran una fuerte capacidad de retención de los gases atmosféricos, tales como O₂, N₂ y CO₂, poniéndolos a disposición de los microorganismos y las plantas, y favoreciendo los procesos de biomineralización (Stevenson, 1994). Debido a su carácter coloidal y al gran número de grupos funcionales presentes en su superficie (Álvarez-Puebla et al., 2004a), muestran una fuerte tendencia a la interacción con cationes metálicos; son capaces de formar complejos solubles con contaminantes iónicos y moleculares, dando lugar a procesos de floculación inducidos por su agregación en función de las condiciones ambientales, por lo que juegan un importante papel en los procesos de movilización / inmovilización de estos contaminantes en el medio ambiente.

Son complejas agrupaciones macromoleculares, en las que las unidades fundamentales son compuestos aromáticos de carácter fenólico procedentes de la descomposición de la materia orgánica y compuestos nitrogenados, tanto cíclicos como alifáticos, sintetizados por ciertos microorganismos presentes en suelo. Estas subunidades permanecen unidas principalmente mediante interacciones débiles, tales como fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno e interacciones electro-estáticas, formando estructuras de gran tamaño. Su color oscuro se debe en parte a estructuras quinoides y en parte a la absorción de la luz por compuestos cromóforos asociados.

2.2.1. Propiedades de las sustancias húmicas

Las sustancias húmicas son un conjunto de polímeros de alto peso molecular que se puede separar en sus distintas fracciones en base a su solubilidad (Kjeldsen et al., 2002) distinguiendo entre:

- Ácidos húmicos (AH): fracción de las SH que no es soluble en soluciones acuosas ácidas, con $\text{pH} < 2$, pero sí lo es a valores superiores de pH. Suponen la fracción más abundante entre las SH. Presentan una coloración entre marrón oscuro y negro, distinguiéndose según esta coloración en AH marrones y AH grises.
- Ácidos fúlvicos (AF): fracción de las SH soluble en soluciones acuosas a cualquier valor de pH. Se las separa de los AH por acidificación, provocando la precipitación de los AH, mientras que los AF permanecen en disolución. Son de color amarillo amarronado.
- Huminas: fracción de las SH insoluble en solución acuosa a cualquier valor de pH. Son de color negro.

La solubilidad de estas fracciones está relacionada estrechamente con la masa molecular, la complejidad de su ramificación estructural, su polaridad molecular y su composición química (Senesi y Loffredo, 1999).

En la figura 3 se muestran y resumen de forma gráfica las diferencias que distinguen a estas tres fracciones, características que varían en función de su peso molecular.

Se trata de un grupo muy heterogéneo de sustancias relacionadas entre sí, cuyas diferentes propiedades pueden explicarse por las variaciones en el peso molecular, el tipo y el número de grupos funcionales (carboxilo, fenol, etc.) y el grado de condensación (Stevenson, 1994): los AF son de menor peso molecular, contienen mayor proporción de O y menor proporción de C que los AH; contienen además más grupos funcionales ácidos en su estructura, principalmente grupos carboxílicos (COOH) que los

AH; y su acidez total (900 - 1400 meq/100 g) es considerablemente mayor que la de los AH (400 - 870 meq/100 g).

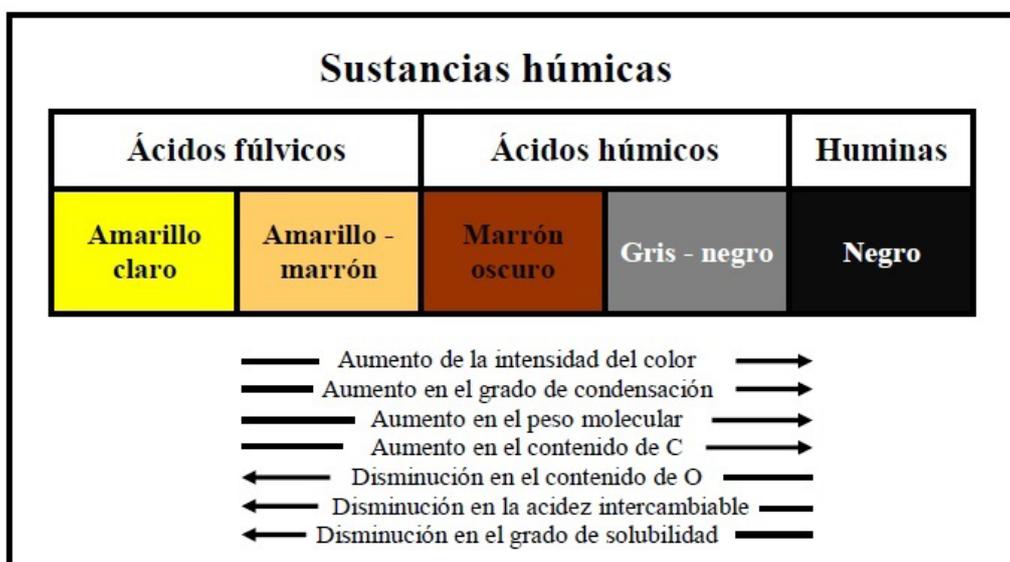


Figura 3: Propiedades fisicoquímicas de las SH (Stevenson, 1994).

Otra diferencia importante entre ambas fracciones es que el oxígeno, en los AF se encuentra asociado principalmente a grupos funcionales (COOH, OH, C=O), mientras que en los AH está, en una considerable proporción, como componente estructural (figura 4), lo que determina su solubilidad.

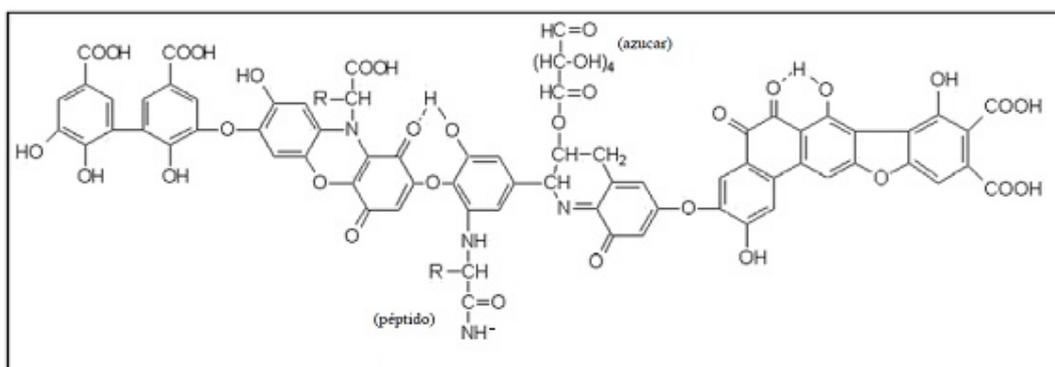


Figura 4: Estructura modelo del AH (Stevenson, 1982).

2.2.2. Efecto del pH en la solubilización y el estado de agregación de los ácidos húmicos en estado coloidal

El análisis del efecto del pH sobre la agregación de los AH grises en estado coloidal (Álvarez-Puebla y Garrido, 2005) revelaron que los grupos funcionales ácidos presentes

en la composición estructural de los AH se ionizan al aumentar el pH, aumentando la repulsión electrostática intra- e intermolecular y, en consecuencia, aumentando la restricción de los fenómenos de agregación. Por otro lado, la ionización de los grupos ácidos elimina protones que tienen tendencia a formar enlaces por puentes de H, con lo que impiden aún más la agregación entre los diferentes coloides.

Estos resultados demuestran que el pH de la solución tiene un efecto directo en la estabilización de los AH en estado coloidal. De la misma forma esta influencia del pH puede servir para buscar el efecto contrario, su agregación, favoreciendo de este modo los procesos de coagulación-floculación, para reducir la carga orgánica del lixiviado.

2.3. PRECIPITACIÓN QUÍMICA COMO BASE DEL TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO

La precipitación química, consiste en una sucesión de procesos, coagulación, floculación y decantación. Se realiza en el tratamiento de aguas como operación para la eliminación de los sólidos en suspensión presentes, la reducción de la turbidez y el color, llevando a cabo la clarificación del agua. Dicho proceso debe ser capaz de mejorar las características del agua pero teniendo en cuenta que los costes deben poder ser asumibles.

Las partículas de muy pequeño tamaño, de naturaleza coloidal, disueltas en el seno de una solución son las responsables de su turbidez. Estas partículas, denominadas coloides, presentan una gran estabilidad en medio acuoso en virtud de su pequeño tamaño (comprendido entre 0,001 y 1 μm). Debido precisamente a esta gran estabilidad no pueden ser separadas por decantación o flotación. La causa de esta estabilidad es que estas partículas presentan cargas superficiales electrostáticas del mismo signo, que hace que existan fuerzas de repulsión entre ellas, impidiendo su aglomeración. Estas cargas son, en general, negativas, aunque los hidróxidos de hierro y aluminio suelen presentar cargas positivas.

El tratamiento físico-químico convencional, mediante la adición de determinados reactivos químicos, tiene como finalidad la desestabilización de estas partículas,

haciéndolas susceptibles de separación por precipitación y consiguiente sedimentación. Mediante este tratamiento puede eliminarse la materia total suspendida, reduciendo considerablemente la turbidez, el color, la DBO₅ y la DQO del efluente a tratar.

2.3.1. Etapas del tratamiento físico-químico

El tratamiento físico-químico de agregación convencional, según la terminología clásica consta de 3 etapas: coagulación, floculación y posterior separación mediante precipitación.

La *coagulación* de las partículas coloidales se consigue añadiendo a la suspensión un producto químico (electrolito) llamado coagulante. Mediante la coagulación se produce la desestabilización de las partículas coloidales por medio de la neutralización de las cargas eléctricas.

La agrupación de las partículas descargadas, que tiene lugar al ponerse en contacto unas con otras, constituye la *floculación*. De este modo, los flóculos formados son susceptibles de ser retenidos en la última fase del tratamiento.

El coagulante añadido da lugar a la formación del flóculo pero, para que se produzca la *precipitación*, es necesario aumentar el volumen del flóculo, su peso y sobre todo su cohesión. Los floculantes son los productos que favorecen estas condiciones.

2.3.1.1. Coagulación

El fenómeno de coagulación consiste en la desestabilización de las partículas coloides por neutralización de sus cargas. Esta desestabilización se produce generalmente por la adicción de reactivos químicos que, por medio de mecanismos de agregación o de adsorción, anulan las fuerzas repulsivas o actúan sobre la hidrofilia de las partículas coloides.

Se pueden considerar dos mecanismos básicos en este proceso (Aguilar et al., 2002):

a) Neutralización de la carga del coloide

El electrolito al solubilizarse en agua libera iones positivos con la suficiente densidad de carga para atraer a las partículas coloidales y neutralizar su carga. Se ha observado que el efecto aumenta marcadamente con el número de cargas del ión coagulante. Así pues, para materias coloidales con cargas negativas, iones bivalentes como son Ba^{2+} y Mg^{2+} son aproximadamente 30 veces más efectivos que iones monovalentes como el Na^+ ; y, a su vez, iones trivalentes como son Fe^{3+} y Al^{3+} , son unas 30 veces superiores a los bivalentes.

Para los coloides con cargas positivas, la misma relación aproximada existe entre el ión cloruro, Cl^- , monovalente, el sulfato, $(\text{SO}_4)^{-2}$, divalente, y el fosfato, $(\text{PO}_4)^{-3}$, trivalente.

b) Adsorción en un precipitado o flóculo de barrido

Cuando se añade a la solución una cantidad de sal de hierro o aluminio que excede el límite de solubilidad de sus hidróxidos metálicos, ocurren una serie de reacciones de hidrólisis que conducen a la formación de productos de baja solubilidad (desde simples hidroxocomplejos hasta polímeros hidroxometálicos) que se adsorben sobre las partículas coloidales, hasta la formación de un precipitado de hidróxido metálico.

El proceso de coagulación está influenciado por determinados factores que se exponen a continuación y que determinarán las condiciones de operación de los ensayos a realizar:

I. pH:

El pH es un factor crítico en el proceso de coagulación. Siempre hay un intervalo de pH en el que un coagulante específico trabaja mejor, que coincide con el mínimo de solubilidad de los iones metálicos del coagulante utilizado. Siempre que sea posible, la coagulación se debe efectuar dentro de esta zona óptima de pH, ya que de lo contrario se podría dar un desperdicio de productos químicos y un descenso del rendimiento en el proceso.

Si el pH del medio no fuera el adecuado, se puede modificar mediante el uso de coadyuvantes como ácidos inorgánicos (HCl, H₂SO₄) o ciertas sales (carbonato sódico, sosa cáustica).

II. Agitación rápida de la mezcla.

Para que la coagulación sea óptima, es necesario que la neutralización de los coloides sea total antes de que comience a formarse el floculo o precipitado. Por esta razón, es preciso que, en el momento de su adicción, el reactivo difunda en la solución con la mayor rapidez posible, ya que el tiempo de coagulación es muy corto (1 s).

III. Tipo y cantidad de coagulante.

La cantidad del coagulante a utilizar tiene una influencia directa en la eficiencia de la coagulación. Así, una dosis demasiado baja del coagulante, no neutraliza totalmente la carga de la partícula, la formación de los floculos es muy escasa y, por lo tanto, la turbidez residual permanecerá elevada. Mientras que una dosis excesiva de coagulante produce la inversión de la carga de la partícula, conduce a la formación de gran cantidad de floculos con tamaños muy pequeños, con velocidades de sedimentación muy bajas y, en este caso, la turbidez residual será igualmente elevada.

Los coagulantes principalmente utilizados son las sales de aluminio o de hierro. A continuación se muestran las reacciones que tienen lugar (Degrémont, 1979) cuando se añaden estas sales a un agua residual que contiene alcalinidad debida a la presencia de bicarbonatos (se representa con carbonato ácido de calcio, que es análoga si se sustituye éste por la sal de magnesio). También se describe la dosis y el rango de pH óptimos para cada uno de éstos:

- **Sulfato de aluminio (Al₂(SO₄)₃)**



Rango de pH para la coagulación óptima: 5-7,5.

Dosis: en tratamiento de aguas residuales, de 100 a 300 g/m³, según el tipo de agua residual y la exigencia de calidad.

- **Sulfato ferroso (FeSO₄)**



Rango de pH para la coagulación óptima, en torno a 9,5.

Dosis: en tratamiento de aguas residuales, de 200 a 400 g/m³ de reactivo comercial FeSO₄ · 7H₂O

- **Sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃)**



Rango de pH para la coagulación óptima: entre 4 y 7, y mayor de 9.

Dosis: en clarificación, de 10 a 150 g/m³ de reactivo comercial Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O

- **Cloruro férrico (FeCl₃)**



Rango de pH para la coagulación óptima: entre 4 y 6, y mayor de 8.

Dosis: en tratamiento de aguas residuales, de 100 a 500 g/m³ de reactivo comercial FeCl₃ · 6H₂O

2.3.1.2. Floculación

La floculación es el proceso que sigue a la coagulación. Consiste en la aglomeración de las partículas neutralizadas, que resulta de diversas fuerzas de atracción entre partículas puestas en contacto, en primer lugar por movimiento browniano, hasta la obtención de un grosor de 0.1 micras aproximadamente, y después por agitación mecánica exterior, que conduce a un tamaño suficiente de los flóculos.

Básicamente, existen dos mecanismos por los que las partículas entran en contacto:

- a) Por el propio movimiento de las partículas (difusión browniana). En este caso se habla de *floculación pericinética* o por convección natural. Es muy lenta.

- b) Por el movimiento del fluido que contiene a las partículas, que induce a un movimiento de éstas. Esto se consigue mediante agitación de la mezcla. A este mecanismo se le denomina *floculación ortocinética* o por convección forzada.

El coagulante añadido da lugar a la formación del flóculo pero, para que se produzca la precipitación, es necesario aumentar el volumen del flóculo, su peso y sobre todo su cohesión. Para favorecer el desarrollo del proceso de floculación se emplean floculantes, que actúan reuniendo las partículas individuales en aglomerados, aumentando la calidad del flóculo, haciéndolo más pesado y voluminoso. Estos floculantes son polímeros o polielectrolitos con pesos moleculares muy elevados, moléculas orgánicas solubles en agua formadas por monómeros que se repiten formando una larga cadena. Pueden ser tanto minerales (sílice activada, kieselguhr, carbón activo), como orgánicos naturales (alginatos, almidones) o sintéticos (polielectrolitos).

El proceso de floculación está influenciado por determinados factores que se exponen a continuación y que determinarán las condiciones de operación de los ensayos a realizar:

I. Coagulación previa lo más perfecta posible.

Condicionada a la utilización de la dosis adecuada de coagulante, a pH óptimo, y mediante la agitación rápida de la mezcla.

II. Agitación lenta y homogénea.

La floculación es estimulada por una agitación lenta de la mezcla puesto que así se favorece la unión entre los flóculos. Un mezclado demasiado intenso rompería los flóculos ya formados.

III. Temperatura del agua.

Variaciones en la temperatura del agua conducen a la formación de corrientes de densidad (variación de la densidad del agua) de diferentes grados que afectan a la energía cinética de las partículas en suspensión. Debido a esto, temperaturas muy elevadas entorpecen el desarrollo del proceso de coagulación. Por otra parte, una disminución de la temperatura del agua en una unidad de decantación conlleva un aumento de su viscosidad, por lo que la coagulación se hace más lenta.

IV. Características del medio acuoso.

Una suspensión que contenga poca turbidez coloidal será de floculación más difícil, ya que las partículas sólidas en suspensión actúan como núcleos para la formación inicial de flóculos.

El proceso de floculación se ve favorecido en gran medida con el empleo de polielectrolitos de alto peso molecular, cuyo principal efecto es la formación de puentes entre las partículas coloidales. El puente se forma entre las partículas que son adsorbidas por un mismo polímero, las cuales se entrelazan entre sí provocando el rápido crecimiento del flóculo, lo que favorece su sedimentación.

2.3.1.3. Decantación o flotación

Esta última etapa tiene como finalidad la separación sólido-líquido, de los agregados formados y de la fase acuosa. Esta separación puede realizarse mediante filtración, o por decantación o flotación, seguidas o no de filtración.

Durante la realización de los ensayos, debido a que este proyecto de investigación se centra principalmente en la primera etapa del proceso que se corresponde al fenómeno de coagulación, la separación de ambas fases se llevó a cabo forzando la precipitación mediante centrifugación, seguida de la extracción del sobrenadante.

2.3.2. Fases del proceso de coagulación-floculación

El proceso de coagulación-floculación se desarrolla en un tiempo muy corto (casi instantáneo). Comienza con la hidrólisis del coagulante que conduce a la desestabilización de las partículas en suspensión y a la formación de compuestos químicos poliméricos (figura 5a), que son productos de hidrólisis cargados positivamente. Estos productos facultan la adsorción de las partículas coloidales en sus cadenas poliméricas (figura 5b), con la consiguiente formación del flóculo. Los flóculos, cuando adquieren una masa adecuada, sedimentan, arrastrando a su paso otras partículas, efecto de barrido (5c).

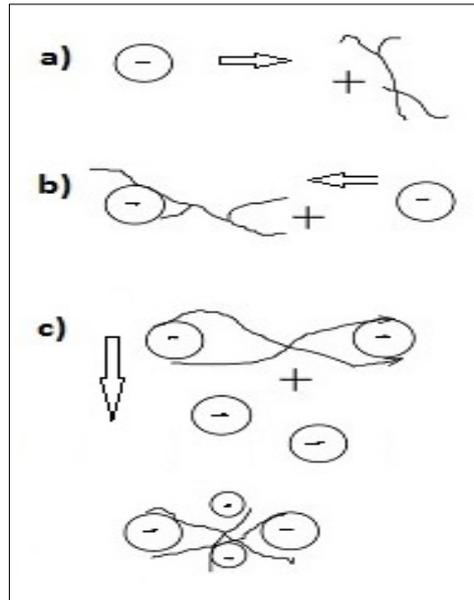


Figura 5. Fases de la coagulación-floculación: a) Hidrólisis del coagulante, desestabilización de coloides y formación de compuestos poliméricos; b) adsorción de los coloides en las cadenas poliméricas; c) sedimentación y efecto de barrido.

3. CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES

En toda investigación sobre cualquier proceso de empírico aparecen multitud factores que influyen en mayor o menor medida en el fenómeno estudiado. En consecuencia, se hace necesario determinar cuáles de estos son los que manifiestan mayor influencia, de forma que se pueda conocer cómo inciden en el sistema. Para ello se ha de determinar una serie de variables y parámetros que intervienen en el proceso que nos ocupa.

3.1. VARIABLES

Una variable es aquella magnitud cuantificable que puede tener un valor cualquiera de los comprendidos dentro de un determinado rango y que tiene un efecto sobre los resultados del experimento.

En el proceso de coagulación-floculación intervienen una serie de variables que es necesario considerar y que se describen a continuación:

a) Reactivos empleados

Los resultados del proceso diferirán según se emplee un floculante catiónico por sí sólo, un coagulante aislado o una combinación de coagulante y floculante. En este caso en concreto se utilizó un coagulante de forma aislada. En los ensayos en los que se realizó un ajuste previo del pH de la solución, se empleó como reactivo ácido sulfúrico (H_2SO_4), que es también un producto de la hidrólisis de los coagulantes utilizados en los experimentos ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

b) Naturaleza del coagulante

Para que el proceso de coagulación sea eficaz, la naturaleza del contaminante debe ser químicamente compatible con la del coagulante. Es decir, cada reactivo será más efectivo para la eliminación de cierto tipo de contaminante, unos tienen mayor tendencia a reaccionar con sales de hierro mientras que otros tendrán mayor afinidad por las de aluminio. Por su parte, cada coagulante ejerce su propia acción: el sulfato de aluminio elimina la turbidez, reduce la coloración y los olores, mientras que el sulfato

férrico forma flóculos densos y compactos al decantar, más densos que el sulfato de aluminio, al tener un peso molecular mayor, originando una decantación algo más rápida y con mayor compactación en los fangos, lo que le confiere excelentes cualidades para la eliminación de turbidez o sólidos en suspensión.

c) Dosis de coagulante

Cada coagulante se corresponde con una dosis óptima a la que se obtienen los mejores resultados, reduciéndose los rendimientos del proceso al superarse dicha dosis. Esta dosis también está determinada por el pH del medio. Es importante determinar esta dosis óptima tanto para el buen funcionamiento del proceso como para el ahorro de reactivos.

d) pH

En los procesos físico-químicos de precipitación química el pH es un factor crítico. La coagulación es un fenómeno altamente dependiente del pH, debido a que éste influye en qué especies metálicas poliméricas se forman cuando el coagulante metálico se disuelve en agua y afecta a la solubilidad de los sólidos precipitados con el metal del coagulante. A cada coagulante y cada floculante le corresponde un rango de pH óptimo. El rango de operación de los coagulantes usados en estos ensayos está en torno a 6-8,5 para el sulfato de aluminio, mientras que el del sulfato férrico es más amplio y se encuentra comprendido entre 4 y 7, y por encima de 9. Cuando se deja de operar dentro del rango de pH óptimo, se produce un desperdicio de reactivo químico y un descenso del rendimiento de la operación.

e) Proceso de mezcla de reactivos y de sedimentación

En este proceso influyen las variables de tiempo y velocidad de agitación y tiempo de decantación. Se precisa una adecuada agitación tanto en el momento de dosificación de reactivos como en el proceso de formación y engrosamiento del flóculo, con el fin de favorecer una floculación homogénea en todos los puntos y evitar que puedan romperse los agregados formados. También será necesario un tiempo de reposo adecuado que permita una decantación correcta.

Durante la realización de los ensayos, debido a que este proyecto de investigación se centra principalmente en la primera etapa del proceso que se corresponde al fenómeno de coagulación, la separación de ambas fases se llevó a cabo forzando la precipitación mediante centrifugación, sin esperar a que se produjera el proceso de sedimentación.

f) Temperatura del medio

La temperatura es un factor limitante para el proceso de coagulación-floculación. Influye sobre ciertas propiedades físicas como la viscosidad, la solubilidad, el pH y la cinética de algunas reacciones que intervienen en este proceso. Generalmente, una disminución de la temperatura retrasa el desarrollo de las reacciones químicas, frena el movimiento browniano y disminuye la probabilidad de colisiones (Aguilar et al., 2002). Los experimentos llevados a cabo durante este trabajo de investigación fueron realizados a temperatura ambiente (21°C).

g) Concentración de contaminantes

La carga contaminante de la solución a tratar también influirá en el proceso de formación de los flóculos y en la eficacia del reactivo. Una suspensión que contenga poca turbidez coloidal será de floculación más difícil, ya que las partículas sólidas en suspensión actúan como núcleos para la formación inicial de flóculos.

3.2. PARÁMETROS

Un parámetro es aquella magnitud que expresa el resultado del tratamiento en función de las variables y que debe considerarse para el conocimiento del proceso.

A continuación se recogen los parámetros seleccionados para el estudio de la eficacia del proceso de coagulación-floculación:

a) Demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno de un agua, determinada por el *método del dicromato* ($(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$) puede considerarse como una medida aproximada de la demanda teórica de

oxígeno, es decir, la cantidad de oxígeno consumida en la oxidación química total de los constituyentes orgánicos para transformarse en productos finales inorgánicos. Esta medida permitirá evaluar la eficacia del proceso y, por ende, la capacidad depuradora del tratamiento.

b) Demanda biológica de oxígeno (DBO₅)

Mediante la medida de este parámetro se puede cuantificar el contenido de materia orgánica biodegradable de un agua residual (DBO₅). Esta medida, junto con la DQO servirá para determinar del grado de biodegradabilidad del lixiviado y, de este modo, valorar la adecuación o no del tratamiento. La DBO se define como la cantidad de oxígeno, en mg O₂/L (ppm), que la población bacteriana consume para degradar, por acción bioquímica aerobia, la materia orgánica descomponible presente en un determinado medio acuoso. Los sustratos metabolizados en este proceso son los productos carbonados, los nitrogenados y ciertos compuestos de naturaleza reductora. Existen dos métodos distintos para medir este parámetro, uno de ellos mide directamente el oxígeno disuelto en la muestra al inicio y al final del periodo de incubación (método Winkler), mientras que el otro mide la variación de presión que se produce como consecuencia del consumo de oxígeno durante el mismo periodo (método Warburg). Este último es el procedimiento elegido en este trabajo.

c) pH

El pH es la medida del grado de acidez o alcalinidad de un medio acuoso y se define como $-\log [H^+]$. La medida del pH da una idea de cómo transcurre la reacción, pues según avanza ésta, el pH va disminuyendo, como consecuencia de la formación de protones en la generación de radicales hidroxilo y de la formación de ácidos carboxílicos intermedios hasta la obtención de CO₂ y H₂O.

La adición de los reactivos para la coagulación-floculación provocará una reducción del pH, en mayor o menor medida, dependiendo de la dosis añadida de reactivo y la alcalinidad de la muestra, que influirá sobre el estado de ionización de los compuestos presentes afectando a la solubilidad de los productos. En base a esto, se puede deducir

que la medida de este parámetro permitirá evaluar, en cierta manera, la eficacia del reactivo empleado.

d) Color

La caracterización de la intensidad de color de una muestra de una disolución acuosa se lleva a cabo mediante la medida del grado de absorción de la luz, a la longitud de onda de máxima absorción. Esta intensidad de color se cuantifica mediante la medida del coeficiente de absorción con un fotómetro de filtro o un espectrofotómetro. Normalmente, las muestras de aguas residuales coloreadas procedentes de vertidos urbanos presentan un color amarillo-marrón, produciendo una máxima absorción en una longitud de onda próxima a 436 nm, mientras que las de vertidos industriales no presentan máximos de absorción lo suficientemente marcados y diferenciados (UNE-EN ISO 7887: 2012).

4. MATERIALES Y MÉTODOS DE ANÁLISIS

En este apartado se describe el conjunto de técnicas analíticas empleadas en este trabajo de investigación. En la elección y el desarrollo de los métodos de análisis se tuvo en cuenta la información recogida en la literatura relacionada con el tratamiento de aguas residuales, lixiviados, y materia orgánica refractaria, concretamente ácidos húmicos.

Estas técnicas incluyen la medida de parámetros globales como el pH y el color, así como la cuantificación del contenido de materia orgánica mediante el análisis de parámetros como la demanda química y la demanda biológica de oxígeno.

4.1. EXPERIMENTACIÓN INICIAL

Los experimentos se llevaron a cabo previamente sobre una disolución modelo de AH, de 500 mg/L de concentración, preparada a partir de un extracto comercial de AH, Sigma-Aldrich. Estos ensayos sirvieron como primer contacto con un compuesto refractario modelo. De esta manera se pudo evaluar la eficacia de los diferentes tratamientos sobre una solución de composición y concentración conocidas. Los resultados obtenidos se utilizaron para ajustar el diseño de estos experimentos, previamente a su realización sobre el lixiviado de vertedero.

4.2. PROCEDENCIA DEL LIXIVIADO

El lixiviado que se somete a estudio fue cedido al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Oviedo por el Consorcio para la Gestión de los Residuos Sólidos de Asturias (COGERSA). Este lixiviado procede del vertedero central de La Zoreda en Serín (Asturias), destinado al vertido de residuos no peligrosos. Este vertedero comenzó su funcionamiento en 1986, con un volumen inicial de 10,5 millones de m³, ampliándose en 2,1 millones de m³ más en el año 2005. Incrementó su capacidad en otros 3,5 millones de m³ en el año 2010. La vida útil del vertedero para todas las fases se estima que se prolongue hasta el año 2015. Este vertedero recibe diariamente 1 800

toneladas de residuos sólidos urbanos (datos del año 2009) (El Comercio digital, 17/01/10).

Las medidas contempladas en estas instalaciones para el control de los lixiviados se detallan a continuación:

- Inicialmente, las características geológicas del emplazamiento, que determinaron la ubicación y extensión del vertedero, cumplían de forma natural con las condiciones de permeabilidad y espesor exigidas por la Directiva 99/31/CE.

- En la ampliación del año 2003 y en cumplimiento del Real Decreto 1481/2001 de eliminación de residuos mediante depósito en vertedero, se procedió a configurar la impermeabilización (figura 6) del nuevo vaso mediante la superposición de diversas capas de distintos materiales impermeables (geotextil y polietileno de alta densidad), en combinación con otras capas de materiales drenantes naturales (grava y arcillas limosas), sobre las que se apoyan los residuos.



Figura 6. Revestimiento impermeable que cubre el fondo del vaso del vertedero (<http://www.cogersa.es/metaspaces/portal/14498/19172>).

- Los lixiviados generados en el vertedero se recogen mediante una red de captación en el fondo del vaso de vertido. Una serie de tuberías de polietileno trasladan estos

lixiviados a la balsa de homogeneización ubicada en el área de tratamiento de lixiviados. En la zona más antigua del vertedero también se construyó una red de captación de lixiviados en su base y a la mitad de su vida útil se realizó una zanja rellena de gravas en el eje del vaso del vertedero, con el fin de garantizar la evacuación de los lixiviados. Para minimizar la producción de lixiviados, un sistema de cunetas perimetrales evita la entrada de las aguas de escorrentía en el vertedero y conducen estas aguas pluviales hacia los arroyos sin que entren en contacto con los residuos.

4.3. REACTIVOS EMPLEADOS

a) Como coagulantes

Los coagulantes empleados fueron sales de hierro y aluminio con cationes de alta relación carga/masa (Fe^{3+} , Al^{3+}): una solución de *sulfato férrico* ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) de 40 mg/L de concentración, obtenida a partir de un reactivo comercial $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ del 75%, Panreac; y una solución de *sulfato de aluminio* ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) de 40 mg/L, obtenida a partir de un reactivo comercial $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, químicamente puro, Panreac.

b) Para el ajuste del pH

En los ensayos en los que se realizó un ajuste previo del pH de la solución, se empleó como reactivo *ácido sulfúrico* (H_2SO_4), que es también un producto de la hidrólisis de los coagulantes utilizados en los experimentos. Se utilizaron dos disoluciones de distinta concentración, una solución 2 M y otra 0,2 M, preparadas a partir de un ácido sulfúrico comercial, del 98%, Sigma-Aldrich. La solución más diluida se empleó para llevar a cabo un ajuste más fino.

c) Para la determinación de la DQO

Para la determinación de la DQO se emplearon las siguientes soluciones:

- *Solución ácida* (catalizador), preparada a partir de 6,6 g de Ag_2SO_4 que se disuelven en 1 L de H_2SO_4 del 98%.

- *Solución digestora de dicromato* (oxidante), preparada a partir de 20 g de HgSO_4 que se disuelven en 175 ml de solución ácida y 500 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25 N.
- *Solución patrón de ftalato*, preparada a partir de 1g de ftalato ácido de potasio ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$), que se disuelve en 1L de agua destilada.

4.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN

Los ensayos se llevaron a cabo a escala de laboratorio, en régimen discontinuo, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Los experimentos se desarrollaron en tubos tronco-cónicos tipo “falcon” para centrífuga, con una capacidad de 50 ml.

El proceso de tratamiento de las muestras se sucedió en varias etapas, que se describen a continuación:

4.4.1. Aplicación de reactivos

Los reactivos se aplicaron de forma aislada o en combinación, dependiendo del tipo de experimento, tal como se detalla a continuación:

- En los ensayos para el análisis de los efectos de la variación del pH sobre la DQO y sobre el color de las muestras se emplearon únicamente soluciones de H_2SO_4 , en dos concentraciones diferentes, 2 M y 0,2 M.
- En los experimentos de coagulación sin realizar un ajuste del pH se utilizó el coagulante de forma aislada.
- En los experimentos de coagulación en los que se realizó un ajuste del pH se empleó $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulantes, y H_2SO_4 para el ajuste del pH.

Es necesario mencionar que antes de proceder con los experimentos de coagulación con ajuste del pH, se ensayaron tres alternativas posibles, en relación al orden en la aplicación de estos reactivos: a) ajuste previo del pH con el ácido y posterior adición del coagulante; b) aplicación del coagulante, seguida de la agitación de la mezcla y

posterior adición del ácido; y c) aplicación simultánea de los 2 reactivos, uno de los coagulantes y el ácido. Las dosis empleadas de reactivo fueron las mismas en los tres casos.

Se analizaron los efectos de estas diferentes combinaciones sobre la reducción de la DQO, observándose que la primera alternativa ensayada, el ajuste previo del pH con el ácido y posterior adición del coagulante, fue el método por el que se obtuvieron los mejores rendimientos y, en consecuencia, el método de elección para los experimentos. Los resultados de estos ensayos se recogen en el anexo.

Aunque la coloración oscura del lixiviado impedía observar el proceso con claridad a simple vista, se pudo ver cómo, a partir de cierta dosis de coagulante, los flóculos comenzaban a formarse a los pocos segundos de añadir el reactivo (figura 13), tanto en los ensayos con el modelo de ácidos húmicos como en los ensayos con el lixiviado.



Figura 13. Formación de flóculos: inmediatamente después de la aplicación del coagulante (izquierda) y 1 minuto después aproximadamente (derecha).

En los experimentos llevados a cabo en el lixiviado, a partir de dosis de coagulante superiores a 1 g/L, inmediatamente después de añadir el reactivo, comenzó a formarse en la superficie una espuma de color marón, más abundante cuanto mayor era la dosis de coagulante aplicada (figura 14). Lo mismo sucedió durante la aplicación de ácido, en los experimentos con ajuste del pH, a partir de la adición de dosis superiores a 500 ml de H₂SO₄ 2M. También se observó el mismo efecto durante la realización de los

ensayos de coagulación-floculación, con ajuste previo de pH, en el momento de la adición del coagulante, con un efecto más violento en los casos en que se aplicó sulfato de hierro. Las espumas formadas desaparecieron cuando las muestras se sometieron a un periodo de agitación moderada para favorecer el proceso de floculación (figura 14) aunque, en los casos en que las dosis aplicadas de coagulante fueron altas, estas espumas resultaron más persistentes, incluso después de su centrifugación, dejando una fina película en la superficie del sobrenadante.

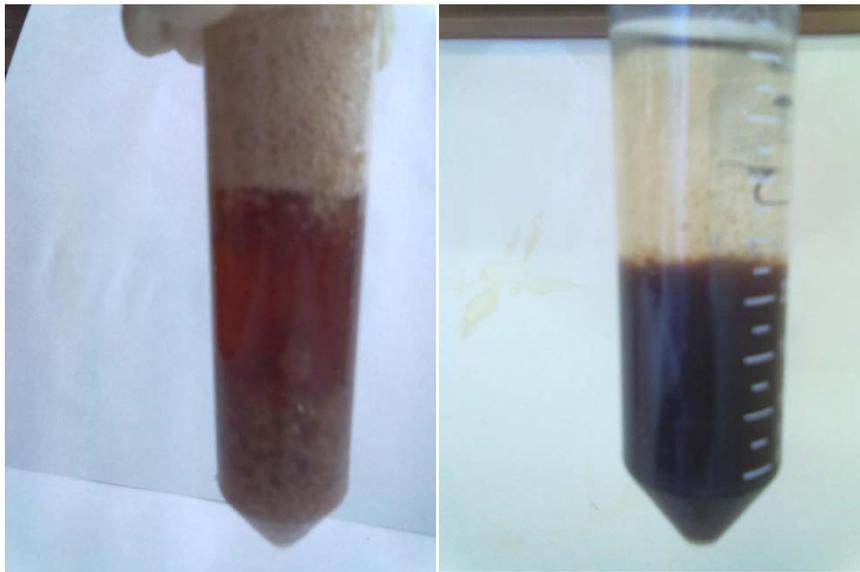


Figura 14. Espuma formada durante la adición de altas concentraciones de coagulante (izquierda). Desaparición de ésta tras el periodo de agitación moderada (derecha).

4.4.2. Agitación

Tras la aplicación de los reactivos, las muestras se sometieron a una agitación rápida durante 1 minuto, para facilitar la rápida difusión de los reactivos en la solución. A continuación, se efectuó otra más moderada (250 rpm), durante 30 minutos, a temperatura ambiente (21 °C), para favorecer la unión entre los flóculos. Esta agitación se llevó a cabo en un incubador-agitador PACISA G25.

4.4.3. Centrifugación

Seguidamente, las muestras se sometieron a centrifugación durante 15 min, a 10°C, para forzar la sedimentación de los flóculos y separar las muestras en dos fases, una fase

sólida que contiene el precipitado y otra líquida, correspondiente a la muestra clarificada. Se pudo observar una diferencia de coloración, apreciable a simple vista, entre los lodos metálicos obtenidos en los ensayos de coagulación con sales de hierro y los obtenidos con sales de aluminio (figura 15). También se pudo apreciar una diferencia en la compactación de estos fangos; los producidos por el sulfato férrico fueron más densos que los obtenidos con las sales de aluminio, quedando adheridos con mayor fuerza al fondo de los tubos tipo falcon utilizados en los experimentos.

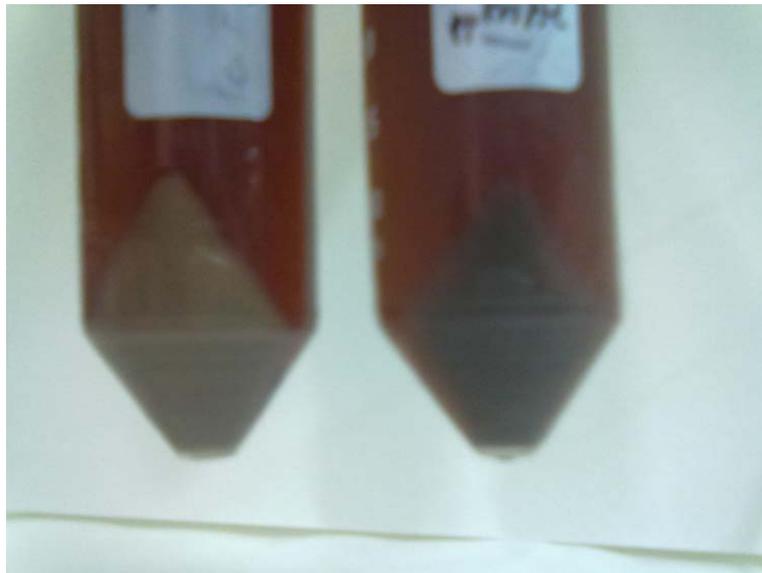


Figura 15. Fangos depositados tras la centrifugación de las muestras, obtenidos a partir de sales de aluminio (izquierda) o de hierro (derecha).

4.4.4. Separación sólido-líquido

Esta última etapa consiste en la separación de una fase sólida, compuesta por los agregados sedimentados, y de una fase acuosa, que comprende la muestra clarificada, y que es la porción de la muestra que se someterá a análisis. Para realizar esta operación se procedió a la extracción del sobrenadante mediante micro-pipeta, separándolo de los lodos metálicos, y trasvasándolo a tubos de ensayo de plástico PP (polipropileno), de 14 ml de capacidad, con cierre de rosca (figura 16).



Figura 16. Extracción y trasvasado del sobrenadante formado tras la centrifugación de las muestras.

4.5. MÉTODOS ANALÍTICOS

4.5.1. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). Método de refluo cerrado y determinación colorimétrica (método del dicromato) basado en la norma UNE-EN 77004:2002, ISO 6060:1989.

4.5.1.1. Materiales

- Tubos de digestión: tubos de vidrio de 16 mm de diámetro x 100 mm de longitud, provistos de tapón roscado.
- Termo-reactor (figura 17), compuesto por un bloque de aluminio perforado para el alojamiento de 25 tubos de digestión. Fabricado por HACH Company.
- Espectrofotómetro (figura 17) modelo DR/2500 fabricado por HACH Company.

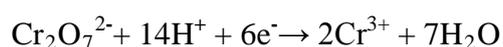


Figura 17. Equipo para la determinación de la DQO: termo-reactor (izquierda); espectrofotómetro (derecha).

4.5.1.2. Procedimiento analítico

La demanda química de oxígeno es la cantidad equivalente de oxígeno necesaria para oxidar toda la materia orgánica presente en el agua residual mediante oxidación por un oxidante químico energético (dicromato o permanganato en medio ácido). En este ensayo se emplea dicromato potásico en exceso que actúa como oxidante fuerte en medio ácido, a elevada temperatura.

Las reacciones que tienen lugar son la reducción del anión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a Cr^{3+} y la oxidación de la materia orgánica a dióxido de carbono y agua, como se representa a continuación:



Los otros reactivos que intervienen en el proceso son sulfato de plata (Ag_2SO_4), que actúa como catalizador de la reacción, y sulfato de mercurio (HgSO_4), que elimina la interferencia del ión cloruro.

En cada tubo se vierten 3 ml de muestra, a la que se añaden, por este orden, 2 ml de solución digestora con dicromato (agitando posteriormente para facilitar la mezcla) y 4 ml de solución ácida. En el momento en que se vierte la última solución, que actúa como catalizador, se produce una reacción altamente exotérmica que eleva la temperatura en el tubo de reacción. Una vez cerrados con su tapón correspondiente se introducen en el termo-reactor, ajustando el temporizador a 120 minutos y el termostato a 150°C.

Durante la permanencia en el termo-reactor (digestión), el dicromato oxida la materia orgánica, reduciéndose a Cr^{3+} , virando de un color amarillo-naranja a verde, cuya intensidad se corresponde con la concentración del ión crómico formado (parámetro que se utiliza para la determinación de la demanda química de oxígeno por cuantificación colorimétrica).

Al término del periodo de digestión establecido, se extraen los tubos del digestor, depositándolos en una gradilla por un tiempo suficiente que permita su enfriamiento (entre 20 y 30 minutos). Una vez enfriados, se debe realizar un enjuague de los mismos con agua destilada para retirar las posibles cenizas e impurezas (en ocasiones restos de antiguos derrames) que hayan podido adherirse a los tubos, que si no se retiran podrían interferir en la lectura posterior de la absorbancia.

Posteriormente se procede a la lectura fotométrica (figura 18). Ésta se lleva a cabo en el espectrofotómetro, en el que se mide la absorbancia detectada en las muestras a una longitud de onda de 600 nm (la longitud de onda a la que se produce la medida fotométrica depende del rango en que se encuentre la DQO analizada, siendo 430 nm y 605 nm para los intervalos 0-150 mg O_2/L y 150-15 000 mg O_2/L , respectivamente).

Esta técnica requiere de la realización de una recta de calibrado que relacione los valores de absorbancia del Cr^{3+} , obtenidos en el espectrofotómetro, con los valores de DQO (mg O_2/L). Para ello se emplearon patrones con diferentes concentraciones de ftalato ácido de potasio, que es oxidable por el dicromato, y que se relaciona estequiométricamente con el consumo de oxígeno.



Figura 18. Lectura de la absorbancia de las muestras en el espectrofotómetro.

Para la determinación de la DQO en las muestras de lixiviado fue necesario realizar diluciones 1/3 para evitar que los valores de absorbancia sobrepasaran el intervalo de la recta de calibrado, que se estableció para una DQO comprendida entre 0 y 900 mg O₂/L.

4.5.2. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno después de 5 días (DBO₅). Método manométrico (OxiTop®) basado en la norma UNE-EN 1899-1:1998, ISO 5815:1989.

La DBO₅ representa la cantidad necesaria de oxígeno, expresada en mg O₂/L, para descomponer la materia orgánica biodegradable, presente en el agua residual como resultado de la acción de oxidación biológica aerobia.

4.5.2.1. Materiales

- Botellas OxiTop® opacas, con cabezal medidor provisto de sensores de presión piezoeléctricos y trampa para CO₂ (figura 19).
- Soporte con agitación OxiTop® IS 12: Es un bloque que lleva incorporado un sistema de agitación magnético (figura 19).
- Frigo-termostato para incubación a 20 °C.



Figura 19. Equipo OxiTop® para la determinación de la DBO₅: Botella con cabezal medidor y trampa de CO₂ (izquierda); soporte con agitación (derecha) colocado en el interior del frigo-termostato.

4.5.2.2. Procedimiento analítico

Este método analítico mide el oxígeno molecular consumido por los microorganismos durante un periodo de 5 días de incubación, empleando un recipiente cerrado (botella) bajo condiciones de agitación continua y una temperatura constante de 20 °C, en condiciones de oscuridad.

Los respirómetros manométricos relacionan el oxígeno captado con el cambio de presión causado por el consumo de oxígeno debido a los microorganismos presentes en la muestra. Para realizar este ensayo es necesario que en la muestra estén presentes los microorganismos que oxidarán la materia orgánica biodegradable. Normalmente, las aguas residuales contienen una gran variedad de microorganismos, sin embargo, estos pueden encontrarse inhibidos por la presencia de productos tóxicos para ellos o por la escasez de nutrientes. En consecuencia, es aconsejable la siembra de un cultivo externo.

Para determinar la demanda biológica de oxígeno se ha utilizado un equipo OxiDirect®. Este equipo realiza una medida precisa de DBO₅ basándose en el método manométrico, cuyos fundamentos se describen en la norma UNE-EN 1899-1:1998, ISO 5815:1989.

Antes de llevar a cabo el ensayo es necesario respetar determinadas condiciones de operación: Es preciso que el pH de la muestra se encuentre en el intervalo comprendido entre 6,5 y 7,5, valores de pH favorables para estos microorganismos. Además, el volumen de muestra a incubar está condicionado por el intervalo de concentración de DBO₅ que se espera obtener (tabla 2).

Tabla 2. Volumen de mezcla recomendado por el fabricante del equipo para los distintos rangos de concentración de DBO₅.

Volumen de muestra (ml)	Intervalo de DBO₅ (mg/L)	Factor
432	0 – 40	1
365	0 – 80	2
250	0 – 200	5
164	0 – 400	10
97	0 – 800	20
43,5	0 - 2000	50

Si se desconoce el intervalo de DBO₅ en el que puede estar comprendida la muestra a analizar, es aconsejable preparar varias botellas, con diferentes volúmenes de muestra, para estar seguros de que alguna de ellas entra en el rango de concentración de DBO₅. De no tomar esta precaución, y si la muestra preparada se sale del intervalo, se obtendrá un resultado erróneo y se deberán invertir otros 5 días en la realización de un nuevo análisis. En este caso concreto, para el análisis del lixiviado se prepararon 2 botellas, una con 365 ml y la otra con 250 ml de muestra.

Una vez ajustado el pH y vertido el volumen de muestra en la botella, se introduce un imán recubierto para la agitación y se siembran 700 µl de una disolución que contiene un cultivo de microorganismos. Esta cantidad de biomasa es suficiente para que los microorganismos realicen la degradación de la materia orgánica y por otro lado, puesto que no se trata de una cantidad muy elevada, se evita que se produzcan interferencias en

el análisis de la DBO_5 debido a la respiración endógena de los propios microorganismos.

A continuación, se añade el reactivo indicado para inhibir el proceso de nitrificación con la finalidad de prevenir posibles interferencias. Antes de colocar el cabezal, se depositan de 0,2 a 0,4 g (2 lentejas) de KOH en una pieza cónica de caucho sintético (figura 9) que se aloja en la boca de la botella. El KOH actuará de trampa para capturar el CO_2 generado metabólicamente por los microorganismos durante el periodo de incubación, y que puede provocar interferencias en la medida de DBO_5 .

Seguidamente se colocan los cabezales en las botellas sin ajustar, se colocan sobre el soporte magnético en el interior del frigo-termostato a $20^\circ C$ y se dejan así en incubación durante 30 minutos como fase de atemperado de la muestra. Trascurrido este tiempo se ajustan los cabezales a las botellas y se deja que progrese el proceso de incubación.

Durante los 5 días en que se prolonga el periodo de incubación, el cabezal sensor efectuará un registro de la medida de la presión que hay en el interior de la botella cada 24 horas. Los valores registrados se podrán ir visualizando en el display que incorpora este cabezal (figura 20). De esta manera se podrá observar la evolución que sigue el proceso.



Figura 20. Display incorporado en el cabezal medidor que muestra los valores registrados cada 24 horas.

Al cabo de 5 días se tomará como referencia el valor que ocupa la posición 5 del registro. Para el cálculo de la DBO_5 únicamente es necesario multiplicar la medida registrada por el valor del factor indicado en la tabla 2 correspondiente al volumen de muestra empleado en el ensayo. El resultado se expresará en $mg\ O_2/L$.

4.5.3. Examen y determinación del color. Método colorimétrico basado en la norma UNE-EN ISO 7887:2012.

La intensidad de color de una solución se caracteriza por su grado de absorción de la luz a una longitud de onda de máxima absorbancia y es cuantificada mediante la medida del coeficiente de absorción.

4.5.3.1. Materiales

- Espectrofotómetro modelo T80 UV/Vis fabricado por PG Instruments
- Celda de cuarzo de 10 mm de longitud de paso óptico.

4.5.3.2. Procedimientos analíticos

La determinación del color, para cada una de las muestras analizadas, se obtuvo a partir de la medida del coeficiente de absorción, realizada en el espectrofotómetro, mediante un barrido (medidas continuas cada 2 nm) a lo largo del espectro visible (entre 400 nm y 800 nm de longitud de onda), para así determinar la o las longitudes de onda en que se producía una máxima absorción. Los resultados quedaban registrados en un archivo y de éste se exportaban a una tabla de Excel para poder procesarlos posteriormente.

Se calculó la intensidad del color de cada muestra siguiendo las directrices fijadas en la norma UNE-EN ISO 7887:2012 para el análisis mediante el “*método B: determinación del color verdadero utilizando instrumentación óptica*”. La norma especifica que los cálculos se realicen tomando los valores obtenidos a 3 longitudes de onda diferentes: a 436 nm, 525 nm, y 620 nm. Establece que la longitud de onda de 436 nm se debe utilizar siempre, pudiendo variar ligeramente las dos restantes, dependiendo del filtro óptico empleado. En este caso se observó que se obtenían valores de máxima

absorbancia a 532 nm (figura 21), en vez de a 525 nm, con leves desplazamientos a medida que variaba la concentración de reactivo, sin ser variaciones que pudiesen considerarse significativas, por lo que se decidió tomar esta longitud de onda como una de las de referencia.

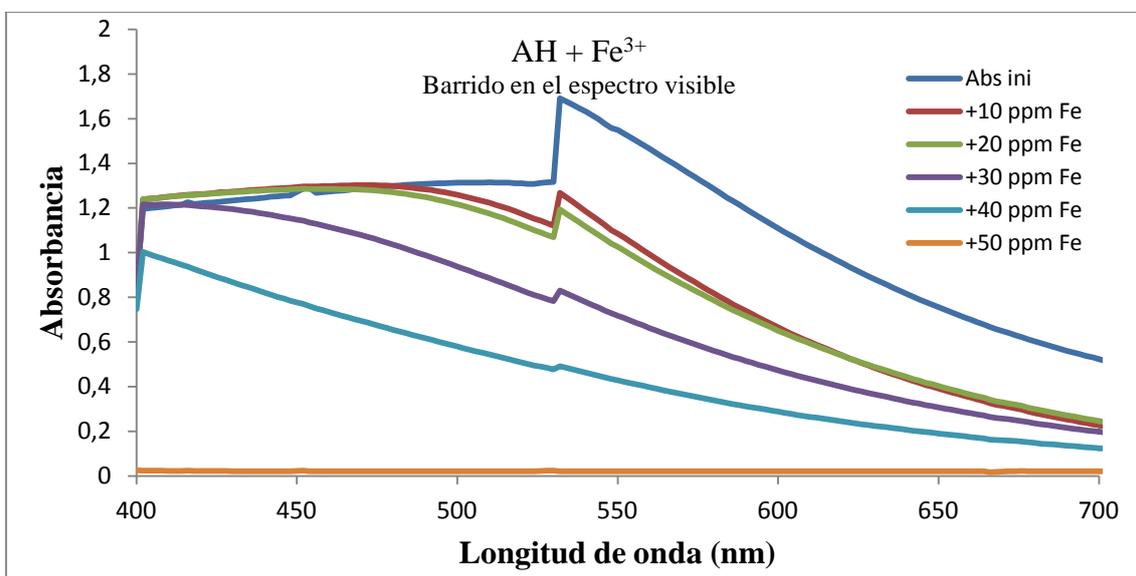


Figura 21. Ejemplo de la medida de la absorbancia realizando un barrido en el espectro visible.

Para los cálculos se utilizaron las ecuaciones propuestas por Krull y Döpkins (2004) para el cálculo numérico del color:

$$CN = \frac{SAC_{436}^2 + SAC_{525}^2 + SAC_{620}^2}{SAC_{436} + SAC_{525} + SAC_{620}}$$

$$SAC_i = \frac{Abs_i}{x}$$

Donde CN es el color en términos numéricos (*color number*); SAC_i es el coeficiente de absorción espectral (*spectral absorption coefficient*), expresado en cm^{-1} , a las diferentes longitudes de onda i (nm); Abs_i la absorbancia a estas longitudes de onda; x es la longitud de paso óptico de la celda empleada, expresada en cm.

De este modo, los análisis para la determinación del color se utilizaron como criterio de tipo cualitativo, para la evaluación de la eficacia del tratamiento en cuanto a su efecto en la atenuación del color, sin llegar a utilizar la concentración de reactivo en los cálculos.

4.5.4. Determinación del pH. Método basado en la norma UNE-EN ISO 10523: 2012.

El concepto de pH se define como el logaritmo del inverso de la concentración de iones hidrógeno, expresada en moles H⁺/L:

$$\text{pH} = \log 1/[\text{H}^+]$$

La medida del pH indica la concentración de iones hidrógeno presente en una disolución, determinando la acidez o basicidad de la solución analizada.

4.5.4.1. Materiales

Para el análisis y el ajuste del pH realizado a las muestras se utilizó un pH-metro CRISON, modelo Basic 20+ (figura 22) equipado con electrodo combinado y compensador de temperatura. Antes de la realización de la medida, el aparato debe ser calibrado. Para ello, se utilizan disoluciones tampón de pH 7,00, 4,01 y 9,21 suministrados por CRISON.



Figura 22. pH-metro utilizado en los análisis del pH.

4.5.4.2. Procedimientos analíticos

El principio básico de la medida electrométrica del pH se fundamenta en el registro potenciométrico de la actividad de los iones hidrógeno mediante el empleo de un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia, o un electrodo combinado (que incorpora ambos electrodos en uno único). La fuerza electromotriz (fem) producida por el sistema electroquímico varía linealmente con el pH. Su interpretación está

relacionada con la alcalinidad o la acidez titulables, que tienen relevancia por encima de 9.6 o por debajo de 4.4 respectivamente.

El instrumento para la medida del pH está constituido por un potenciómetro, un electrodo de vidrio, un electrodo de referencia y un mecanismo compensador de temperatura. Cuando se sumergen los electrodos en la solución problema se completa el circuito. Electrodo de referencia, consiste en una semicelda que provee un potencial de electrodo constante; mientras que el electrodo de vidrio es un bulbo de vidrio especial que contiene una concentración fija de HCl o una solución tamponada de cloruro en contacto con un electrodo de referencia interno que actúa como elemento sensor. Los electrodos combinados incorporan ambos en uno solo.

El electrodo de vidrio está libre de interferencias debidas a color, turbidez, material coloidal, oxidantes, reductores o alta salinidad (excepto para interferencias del ion sodio en soluciones de pH mayor de 10).

Las mediciones de pH varían con la temperatura en dos formas: por efectos mecánicos causados por cambios en las propiedades de los electrodos y por efectos químicos producidos por alteración de las constantes de equilibrio. En el primer caso, se incrementa la pendiente de la ecuación de Nernst con el aumento de temperatura y los electrodos requieren de un mayor tiempo para lograr el equilibrio térmico, en otras palabras, se prolonga el tiempo de respuesta del aparato. El segundo efecto provoca cambios significativos en el pH que requieren su compensación. La mayoría de los instrumentos de medida del pH están equipados con compensadores de temperatura que corrigen los errores provocados por efectos mecánicos, pero la medición sólo puede mostrar el pH a la temperatura de la medida.

Las mediciones se realizaron asegurándose de establecer el equilibrio entre los electrodos y la muestra, mediante agitación suave, para asegurar su homogeneidad, con cuidado de no producir arrastre de CO₂. Se anotó el resultado en el momento en que la lectura fue estable. Se tomó la precaución de lavar bien el electrodo con agua destilada entre una muestra y la siguiente, secando ligeramente a continuación (sin ejercer presión), para así evitar la contaminación de las muestras analizadas.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. TRATAMIENTO ENSAYADO EN UNA DISOLUCIÓN MODELO DE AH

Primeramente, los diferentes tratamientos se ensayaron en una disolución modelo de AH, de 500 mg/L de concentración, preparada a partir de un extracto comercial de AH Sigma-Aldrich. Estos experimentos sirvieron como primer contacto con un compuesto refractario modelo. De esta manera se pudo evaluar la eficacia de los diferentes tratamientos sobre una solución de composición y concentración conocidas.

5.1.1. Análisis del efecto de la variación del pH

En la fase inicial de la experimentación se evaluó el comportamiento de las muestras ante un ajuste de pH. El pH inicial de la solución estaba en torno a 12. Los ajustes se realizaron a valores de pH 7, 6, 5, 4, 3, 2 y 1,5, mediante la adición de H₂SO₄ 0,2 M.

Primeramente, se analizó el efecto de la variación del pH sobre la carga orgánica de la muestra de AH (figura 23).

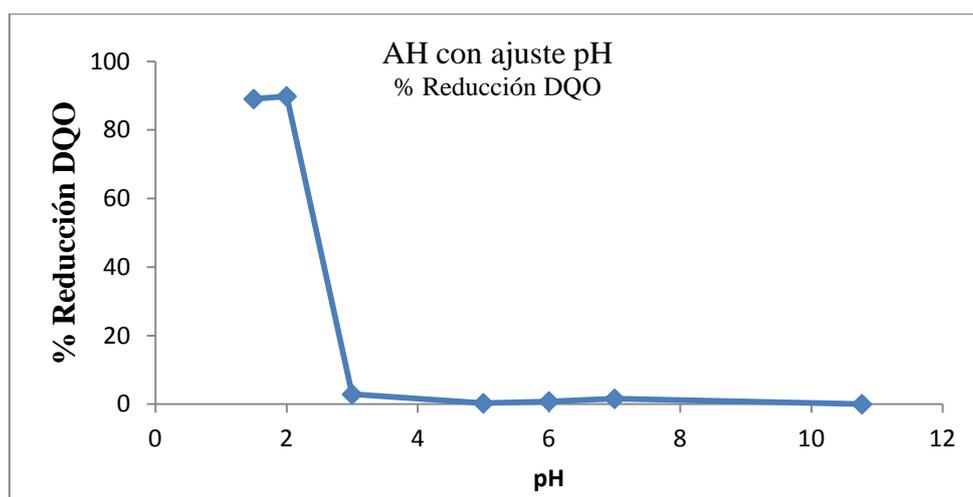


Figura 23. Evolución de la DQO frente a la variación del pH.

Entre pH 7 y pH 3 no se observó ningún efecto en términos de reducción de DQO. Fue a pH 2 cuando la DQO se vio reducida drásticamente, en un 90% de su carga inicial.

En cuanto a la atenuación del color se observó un comportamiento parecido en términos de rendimiento (figura 24).

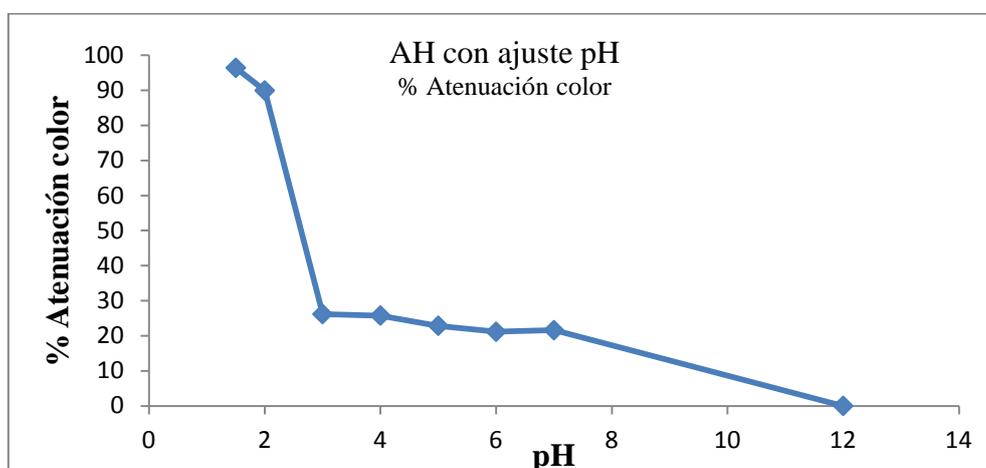


Figura 24. Evolución del color de la muestra frente a la variación del pH.

Desde pH 7 se registró una reducción en torno al 25%, manteniéndose más o menos constante. Cuando la solución se ajustó a pH 2 se alcanzó una fuerte atenuación del color del 90%. Esta reducción aumentó aún más con el descenso a pH 1,5 en que la eliminación del color fue casi completa, alcanzando un rendimiento del 96%.

5.1.2. Análisis del efecto de la aplicación del coagulante sin ajuste del pH

Se ensayaron distintas dosis de coagulante con objeto de determinar las dosis óptimas de reactivo, sin efectuar ningún ajuste del pH.

5.1.2.1. Efecto del sulfato férrico

Cuando las muestras se trataron con diferentes concentraciones de sulfato férrico, sin llevar a cabo modificación previa del pH, la reducción de la DQO no fue significativa con concentraciones de coagulante inferiores a 30 mg/L de Fe^{3+} (figura 25).

Con la aplicación de esta dosis se alcanzó una reducción próxima al 50% de la DQO de partida. También se observó que a esta concentración la disolución alcanzó un pH 6.5. A partir de entonces, con sucesivos incrementos de la concentración de coagulante, la

reducción de DQO siguió una tendencia lineal (figura 26) hasta alcanzar la eliminación total, con una concentración de Fe^{3+} de 50 mg/L.

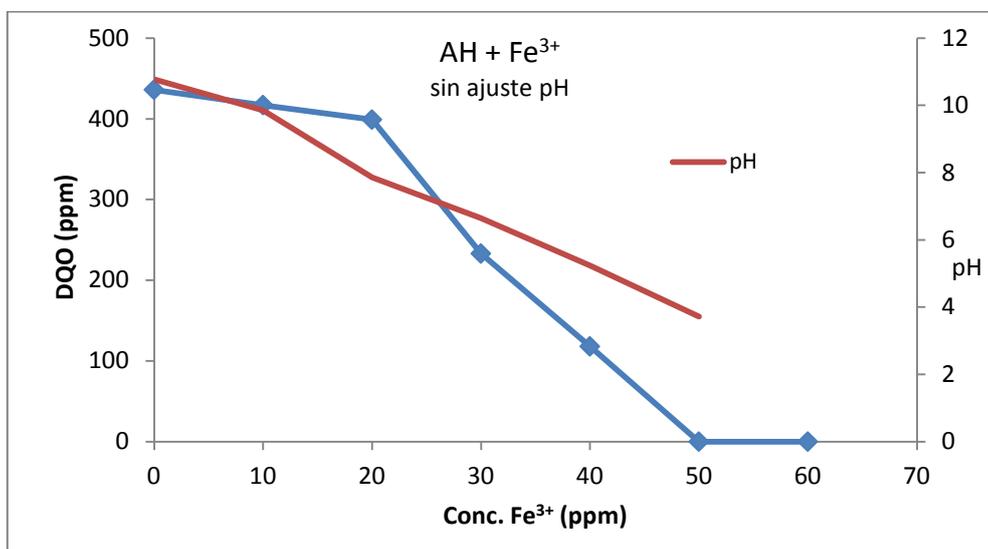


Figura 25. Evolución de la DQO y del pH frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+}

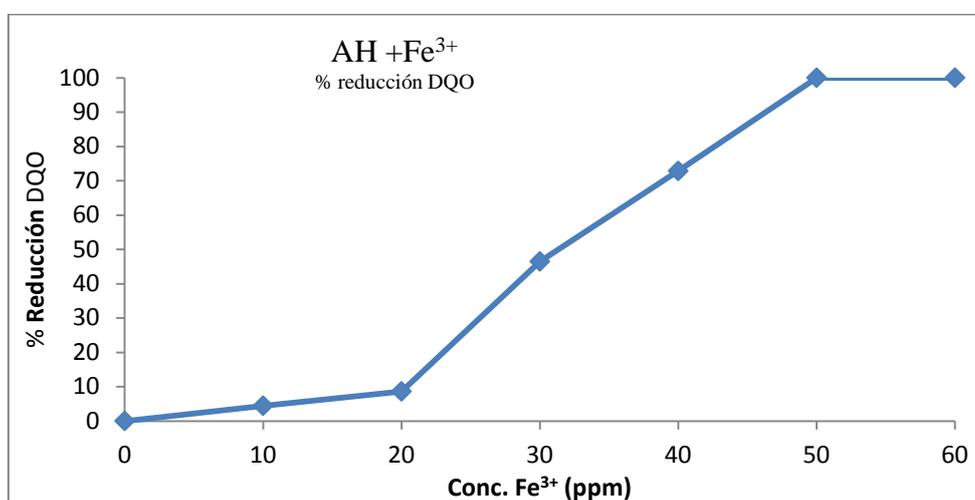


Figura 26. Evolución de la DQO, en términos de rendimiento, frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+} .

En términos de color, se observó una atenuación progresiva desde un primer momento (figura 27), obteniendo una eliminación total del color (100% de rendimiento) con la adición de 50 mg/L de Fe^{3+} .

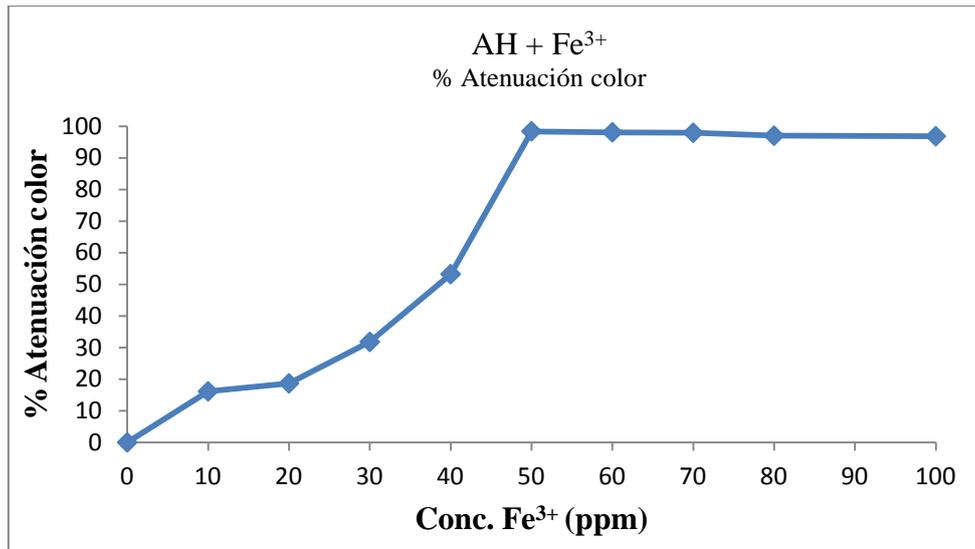


Figura 27. Evolución del color, frente a diferentes concentraciones de Fe³⁺.

5.1.2.2. Efecto del sulfato de aluminio

El desarrollo del proceso empleando sulfato de aluminio como coagulante siguió una pauta diferente. En la figura 28 se puede observar la evolución en la concentración de la DQO y la variación del pH de la muestra analizada, frente al incremento de la dosis de coagulante.

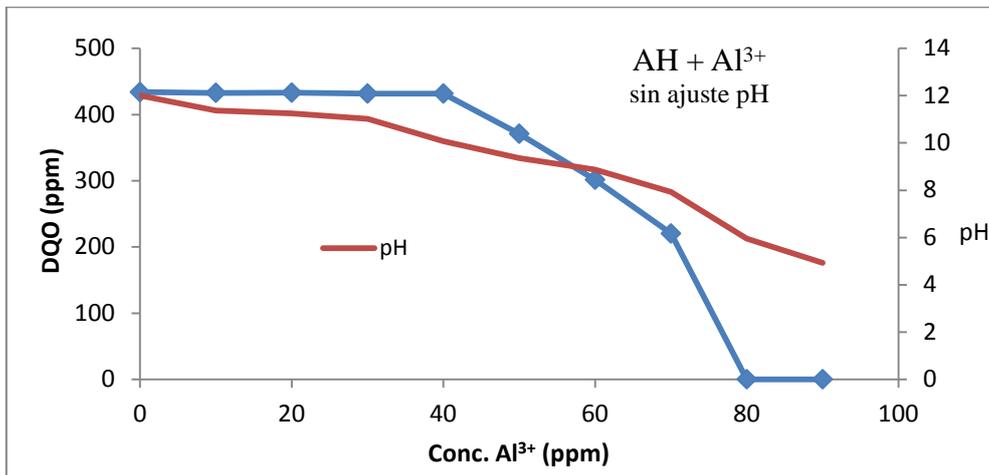


Figura 28. Evolución de la DQO y del pH frente a diferentes concentraciones de Al³⁺.

Con concentraciones de Al³⁺ inferiores a 40 mg/L no se observó ningún efecto sobre la carga orgánica. Con la adición de concentraciones de Al³⁺ comprendidas entre 40 mg/L

y 70 mg/L la progresión manifestó una tendencia lineal en la reducción de la DQO (figura 29), en que se eliminó el 50% de la DQO inicial.

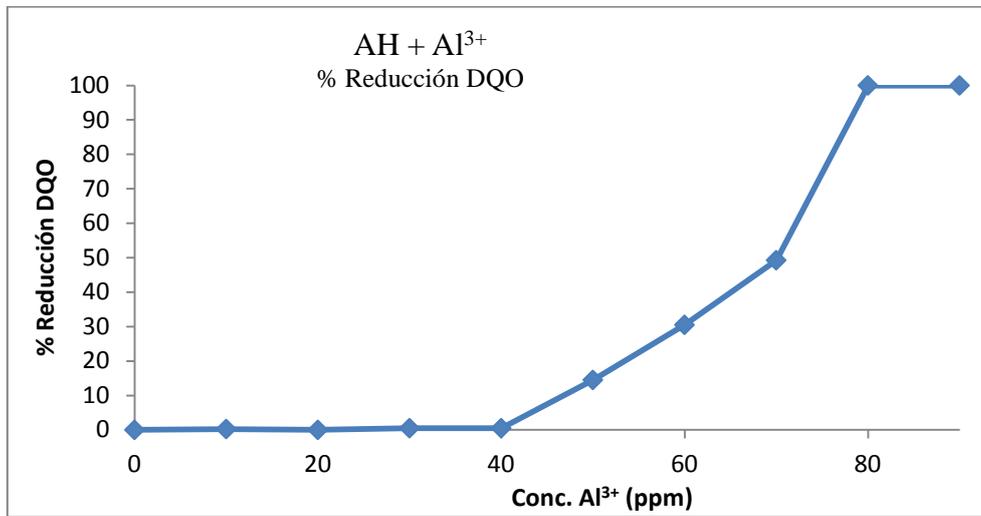


Figura 29. Evolución de la DQO, en términos de rendimiento, frente a diferentes concentraciones de Al³⁺.

En relación al color, tampoco se observó ningún efecto con la adición de dosis inferiores a 40 mg/L (figura 30). A partir de esta concentración de reactivo, el efecto fue modesto, hasta una concentración de 70 mg/L de Al³⁺, en que se eliminó un 30% del color inicial. Pero con una dosis de sulfato equivalente a 80 mg/L de Al³⁺ el efecto fue determinante en la reducción del color, en que se alcanzó un rendimiento del 100%.

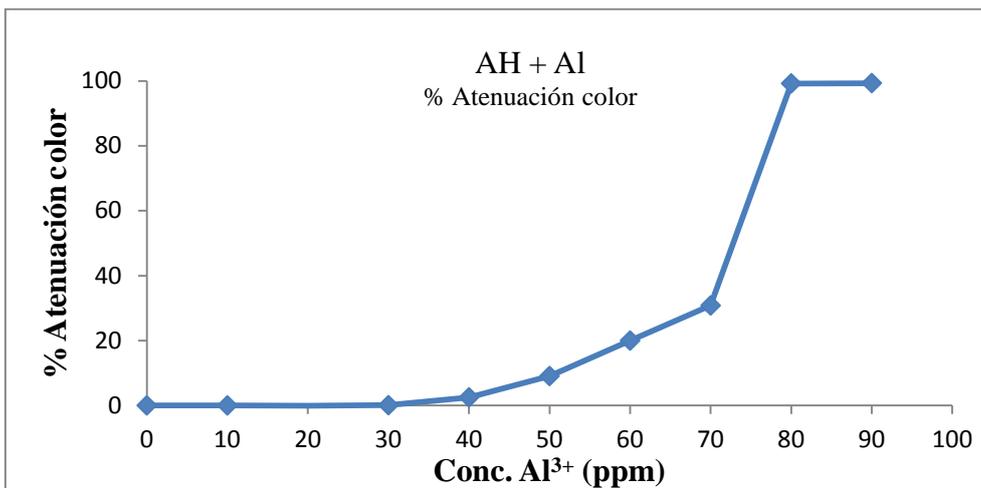


Figura 30. Evolución del color, frente a diferentes concentraciones de Al³⁺.

5.1.3. Análisis del efecto de la aplicación del coagulante con ajuste previo del pH

Finalmente, se realizaron ensayos de coagulación con diferentes dosis de reactivo, con un ajuste previo del pH a diferentes valores, con objeto de determinar su influencia en los rendimientos del proceso, así como el pH óptimo de funcionamiento de cada coagulante.

El diseño de estos ensayos se realizó tomando como referencia los resultados obtenidos en los experimentos llevados a cabo sin realizar un ajuste del pH. Se eligió un rango de concentraciones de coagulante que en los ensayos precedentes no habían inducido la coagulación o su rendimiento había sido mínimo. El pH se ajustó antes de la aplicación del coagulante, y también se determinó el pH final tras el tratamiento de las muestras, una vez extraída la fase acuosa clarificada.

En estos ensayos se obtuvo un aumento significativo del rendimiento de ambos coagulantes, con respecto a los ensayos en que no se había realizado tal ajuste.

5.1.3.1. Efecto del sulfato férrico

En los ensayos realizados con aplicación de sulfato férrico, con un ajuste previo a pH 6, se necesitaron 20 mg/L de Fe^{3+} para obtener un rendimiento del 100% en la reducción de la DQO (figura 31). Esto supuso la utilización de una dosis de reactivo inferior al 50% de la empleada en los ensayos sin ajuste de pH, que había sido de 50 mg/L.

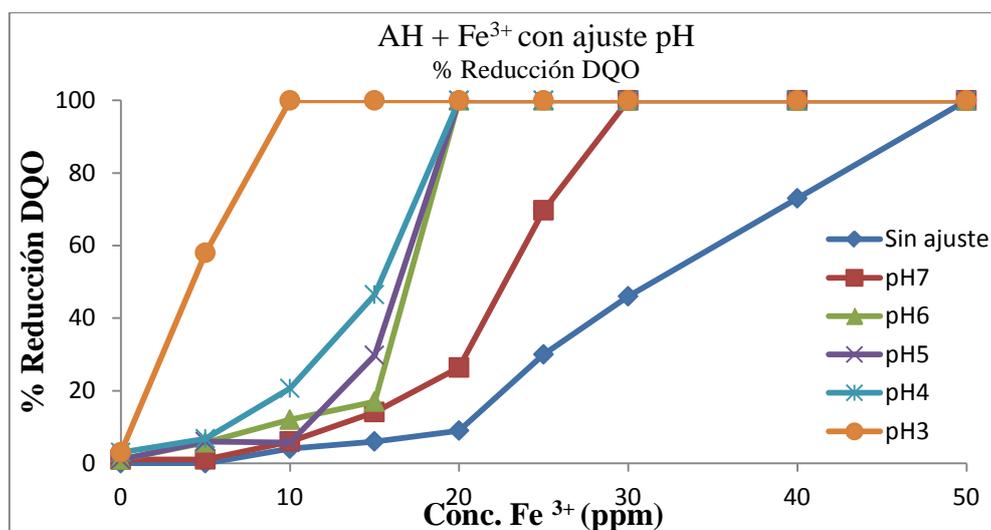


Figura 31. Evolución de la DQO frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+} , a distintos valores de pH.

En cuanto a atenuación de color, se obtuvieron rendimientos del 95% y 98%, con ajustes a pH 6 y 5 respectivamente, con la misma concentración de Fe^{3+} (20 mg/l), lo que de nuevo representa una reducción en más del 50% en la dosis de reactivo necesaria para obtener el mismo rendimiento que en el ensayo sin ajuste previo de pH (figura 32).

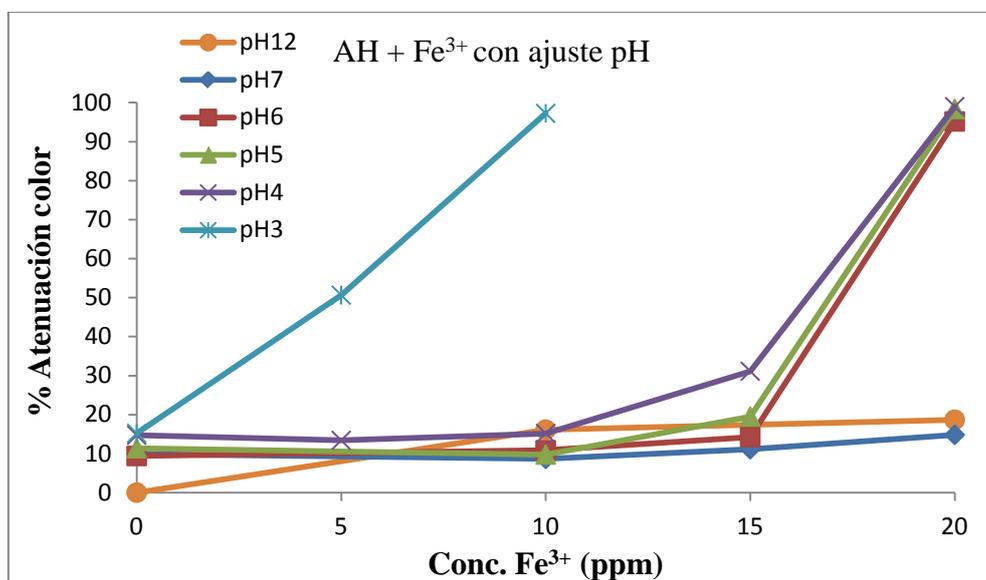


Figura 32. Evolución del color frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+} , a distintos valores de pH.

5.1.3.2. Efecto del sulfato de aluminio

Al utilizar sulfato de aluminio como coagulante, tras haber efectuado un ajuste previo del pH, el efecto fue mucho más significativo (figura 33), precisándose una concentración de reactivo de 15 mg/L para obtener un rendimiento del 100% en la reducción de DQO. Esto supuso la adición de una dosis de Al^{3+} inferior al 25% de la empleada en los ensayos sin ajuste de pH, que había sido de 80 mg/L.

En cuanto a la atenuación de color se obtuvo un rendimiento del 98%, con concentraciones de Al^{3+} de 15 mg/L, con un ajuste previo a pH 9, y 10 mg/L con un ajuste a pH 8 (figura 34). En este caso también se necesitó una dosis de reactivo inferior al 25% de la empleada, para alcanzar el mismo rendimiento, en los ensayos sin ajuste de pH, que fue de 80 mg/L.

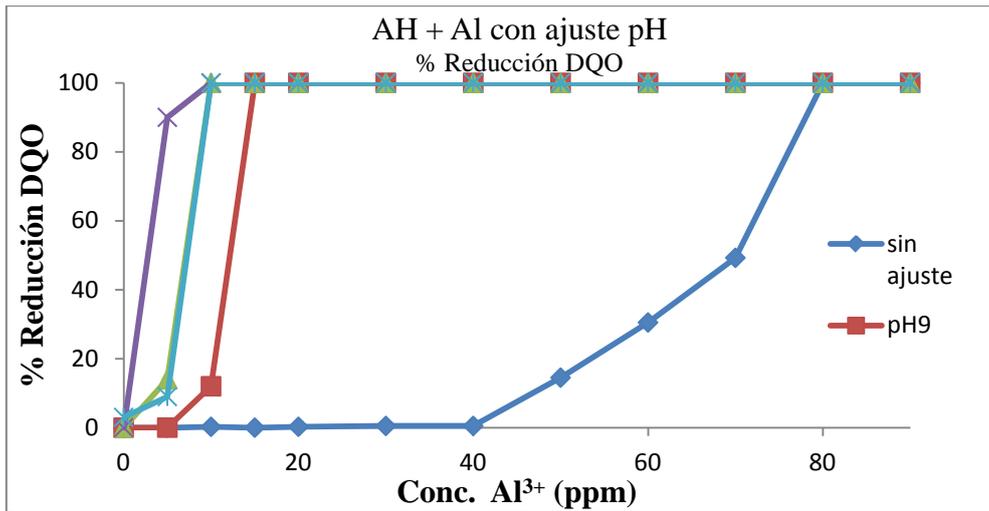


Figura 33. Evolución de la DQO frente a diferentes concentraciones Al³⁺ a distintos valores de pH.

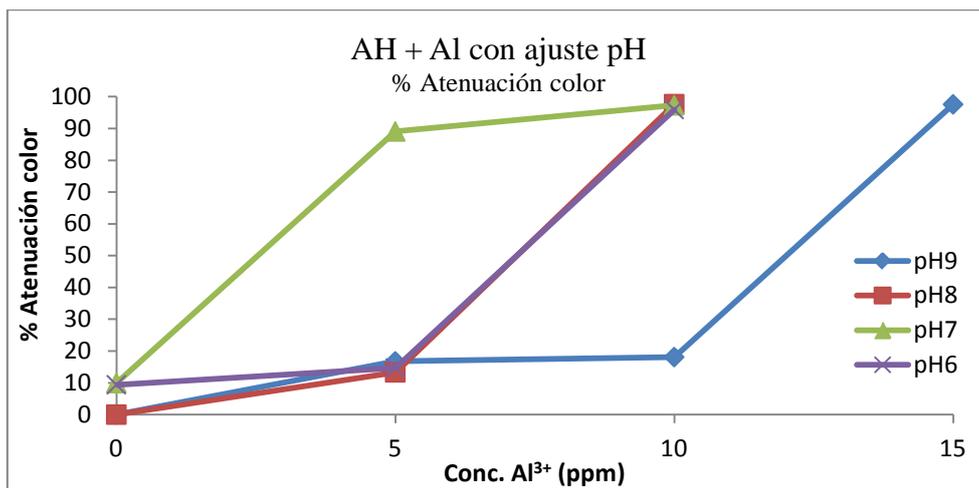


Figura 34. Evolución del color frente a diferentes concentraciones Al³⁺ a distintos valores de pH

5.2. TRATAMIENTO ENSAYADO EN EL LIXIVIADO

Un paso previo a la realización de los experimentos de coagulación-floculación, fue la caracterización del lixiviado a tratar. Los resultados obtenidos tras los análisis revelaron una DBO de 250 mg O₂/L. Por otra parte, el análisis por el método del dicromato determinó una DQO de 2000 mg O₂/L para este lixiviado. Teniendo en cuenta ambos resultados, se calculó la relación DBO₅/DQO, obteniendo un resultado de 0,125. Este

valor indica un factor de biodegradabilidad muy bajo, característico de un lixiviado estabilizado (Tatsi et al., 2002), lo que favorece que el tratamiento mediante coagulación-floculación se prevea como efectivo para este lixiviado.

La experimentación para evaluar las condiciones óptimas de operación para el tratamiento siguió el mismo desarrollo que el llevado a cabo sobre la solución de AH.

5.2.1. Análisis del efecto de la variación del pH

Como en el caso anterior, en primer lugar se evaluó el comportamiento de las muestras ante un ajuste de pH. El pH del lixiviado se encontraba en torno a 8,2. Los ajustes, se realizaron a valores de pH 7, 6, 5, 4, 3, 2 y 1,5, como se había hecho con los AH. En esta ocasión se empleó H_2SO_4 2 M y, para afinar el ajuste, H_2SO_4 0,2 M.

Estos experimentos mostraron dos momentos bien diferenciados en su progresión en la reducción de la DQO (figura 35).

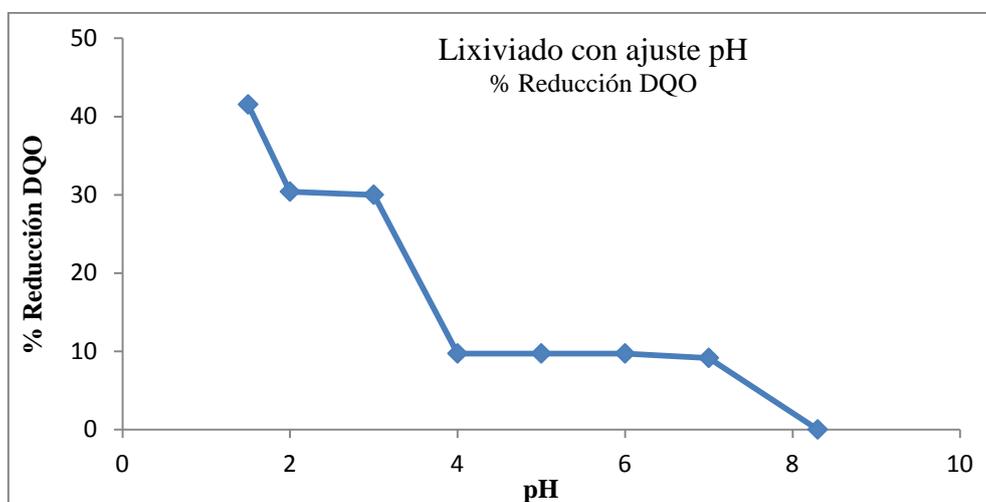


Figura 35. Evolución de la DQO frente a la variación del pH.

A pH 7 se consiguió una reducción del 10% de la carga orgánica inicial. Con valores de pH comprendidos entre 7 y 4 el rendimiento del proceso permaneció estable. Fue a pH 3 y pH 2 cuando el rendimiento se incrementó hasta el 30% del valor de DQO inicial. Para alcanzar finalmente, a pH 1,5 una reducción del 40% de la DQO.

Los efectos sobre el color fueron al principio mínimos, como se puede apreciar al observar la figura 36.

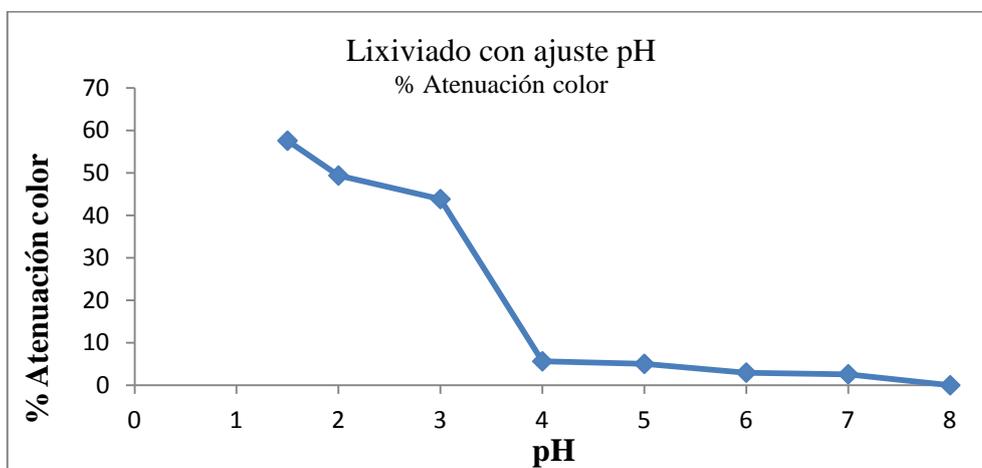


Figura 36. Evolución del color de la muestra frente a la variación del pH.

Cuando la disolución se ajustó a pH 3 el color experimentó una brusca reducción, alcanzándose un 45% de reducción. La atenuación del color siguió en aumento a medida que se redujo el pH, hasta que a pH 1,5 se consiguió un rendimiento próximo al 60%.

5.2.2. Análisis del efecto de la aplicación del coagulante sin ajuste del pH

5.2.2.1. Efecto del sulfato férrico

Cuando las muestras se trataron con diferentes dosificaciones de sulfato férrico, sin llevar a cabo modificación previa del pH, inicialmente la reducción de la DQO no fue significativa con concentraciones de coagulante inferiores a 1 g/L de Fe^{3+} (figura 37).

Con la adición de 1 g/L de Fe^{3+} la solución alcanzó pH 7, valor que se mantuvo estable ante el incremento de la dosis de reactivo. En la figura 38 puede observarse que la reducción de la DQO siguió una progresión lineal, desde la aplicación de 1 g/L de Fe^{3+} , paralelamente al incremento de su dosificación.

En el tratamiento del color, el proceso siguió una progresión muy parecida a la anterior, con un mínimo efecto hasta la concentración de Fe^{3+} de 1 g/L (figura 39). A partir de

esta dosis de reactivo manifestó una tendencia lineal hasta los 2,4 g/L, en que se estabilizó el rendimiento del proceso. Con 2,4 g/L de Fe^{3+} se alcanzó una reducción del color del 70% aproximadamente, aunque esta dosis supone un consumo excesivo de reactivo.

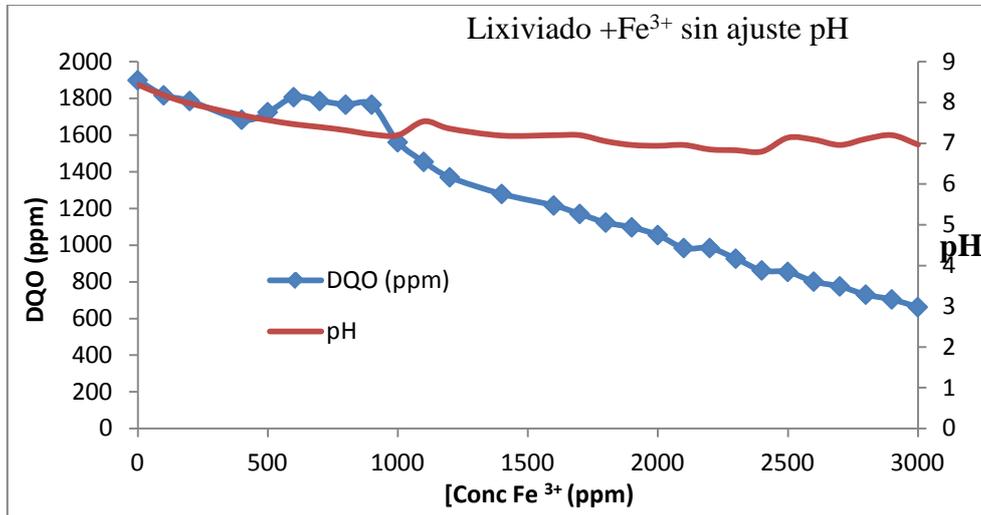


Figura 37. Evolución de la DQO y del pH frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+} .

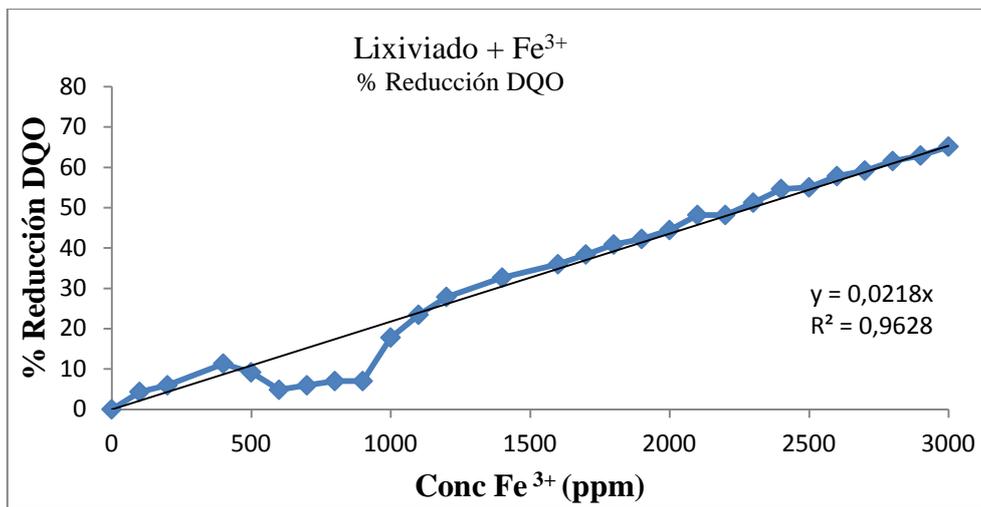


Figura 38. Evolución de la DQO, en términos de rendimiento, frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+} .

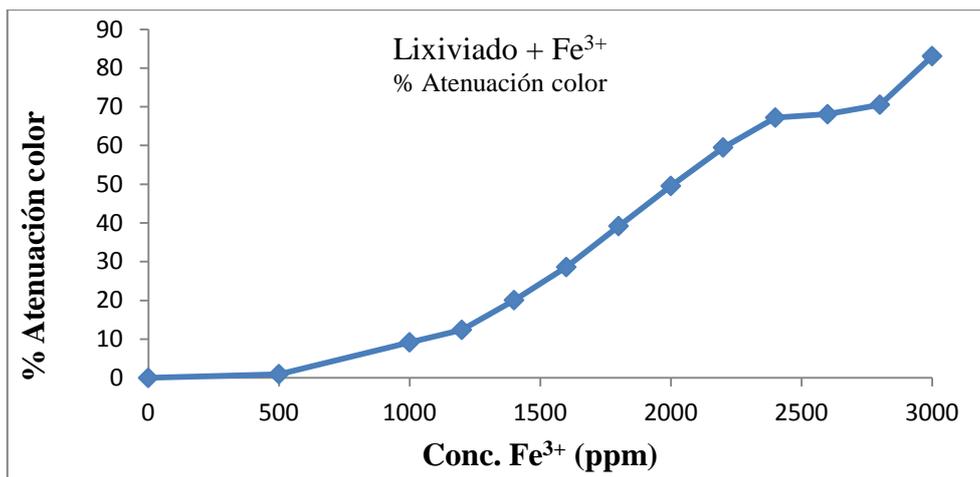


Figura 39. Evolución del color, frente a diferentes concentraciones de Fe³⁺.

5.2.2.2. Efecto del sulfato de aluminio

El desarrollo del proceso empleando sulfato de aluminio como coagulante siguió una progresión más acentuada, obteniendo rendimientos significativamente superiores. En la figura 40 se puede observar la evolución en la concentración de la DQO y la variación del pH de la muestra analizada, frente al incremento de la dosis de coagulante, donde se observa cómo la DQO sufre una reducción paulatina, a medida que la dosificación de reactivo va en aumento, hasta que la disolución alcanza pH 6, con una concentración de Al³⁺ de 2 g/L. A dosis mayores de coagulante el pH desciende por debajo de pH 6 y la progresión se detiene y se estabiliza.

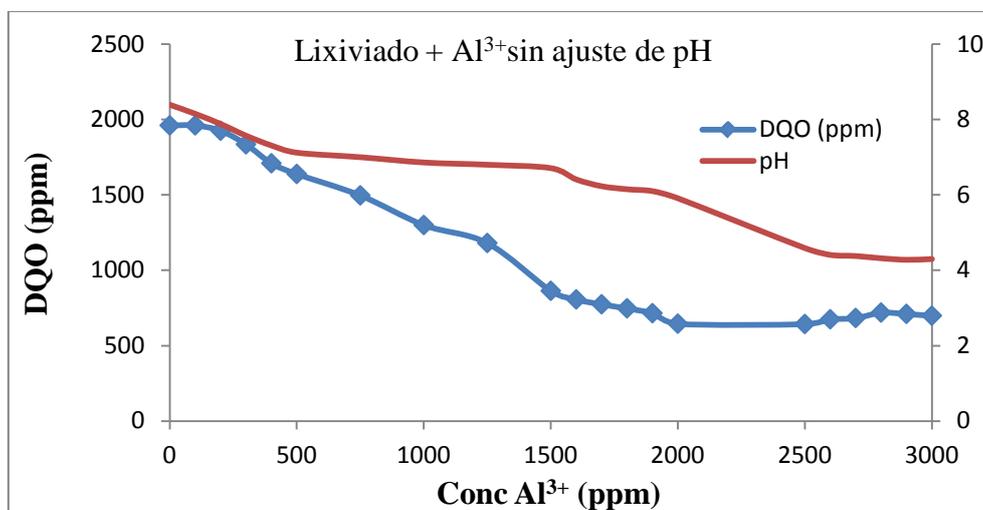


Figura 40. Evolución de la DQO y del pH frente a diferentes concentraciones de Al³⁺.

Con concentraciones de Al^{3+} de 1,5 g/L se alcanzó un rendimiento del 56% en la reducción de la DQO (figura 41), mientras que para alcanzar esta misma reducción con las sales de hierro, había sido necesario un consumo superior a 2 g/L de Fe^{3+} .

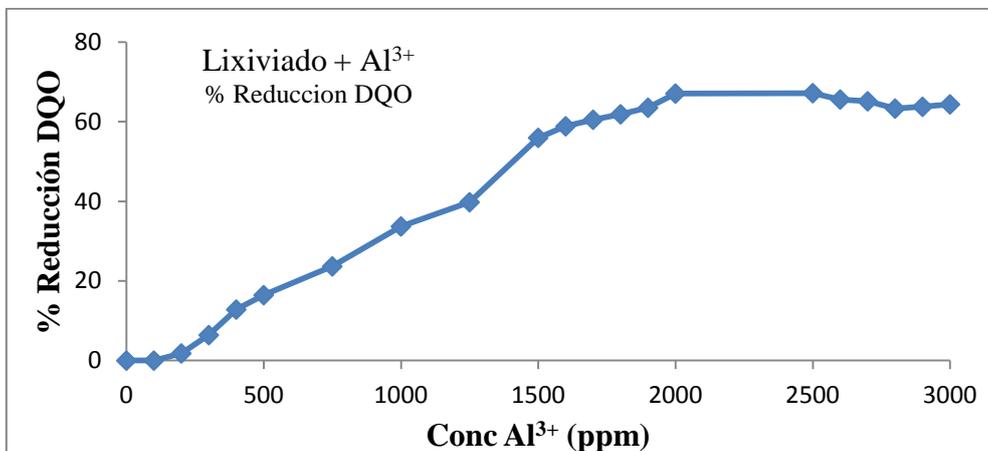


Figura 41. Evolución de la DQO, en términos de rendimiento, frente a diferentes concentraciones de Al^{3+} .

En términos de color se obtuvieron rendimientos también importantes (figura 42).

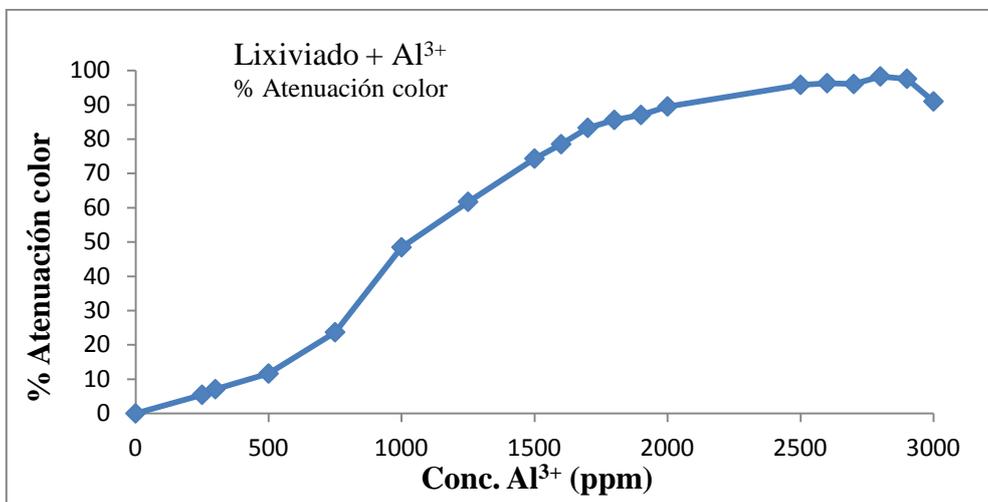


Figura 42. Evolución del color, frente a diferentes concentraciones de Al^{3+} .

Con una dosis de 1 g/L de Al^{3+} se alcanzó una reducción del color del 50% y con 1,5 g/L un 75%, mientras que con sulfato férrico, para obtener estos mismos rendimientos, se necesitaron concentraciones de Fe^{3+} de 2 g/L y 3 g/L, respectivamente. De lo que se extrae que, en la reducción del color, la efectividad del Al^{3+} fue el doble de la del Fe^{3+} .

5.2.3. Análisis del efecto de la aplicación del coagulante con ajuste previo del pH

Los ensayos de coagulación-floculación incrementando paulatinamente la dosis de reactivo, con un ajuste previo del pH a diferentes valores, se llevaron a cabo con objeto de determinar la influencia del pH en los rendimientos del proceso, así como el pH óptimo de funcionamiento de cada coagulante.

El diseño de estos ensayos se realizó tomando como referencia los resultados obtenidos en los experimentos llevados a cabo sin realizar un ajuste del pH. Se eligió un rango de concentraciones de coagulante que en los ensayos precedentes no habían inducido la coagulación o su rendimiento había sido mínimo. El pH se ajustó antes de la aplicación del coagulante, y también se determinó el pH final tras el tratamiento de las muestras, una vez extraída la fase acuosa clarificada.

Como cabía prever a la luz de los resultados obtenidos con anterioridad en los ensayos realizados sobre la disolución modelo de AH, se registró un incremento muy significativo en los rendimientos de ambos coagulantes, con una reducción de los consumos muy importante, con respecto a los experimentos en que no se había efectuado un ajuste previo del pH.

5.2.3.1. Efecto del sulfato férrico

Mientras que a pH 7 apenas se observó diferencias en el rendimiento, respecto a los ensayos sin ajuste del pH, con un ajuste a pH 6 la reducción de la DQO alcanzó un rendimiento del 65%, con una concentración de Fe^{3+} de tan solo 0,5 g/L. Sin ajuste previo de pH fue necesario utilizar una concentración de reactivo de 3 g/L, para alcanzar un efecto similar en la reducción de la DQO. La gráfica (figura 43) muestra cómo a partir de esta concentración el rendimiento tiende a estabilizarse. Así, un incremento en la dosificación de coagulante a penas produce un aumento del rendimiento, incluso llega a decrecer. También se observa que a pH inferior a 6 se obtienen rendimientos menores.

La figura 44 muestra la evolución que experimenta el color de las muestras con el incremento de la dosis de coagulante a diferentes valores de pH.

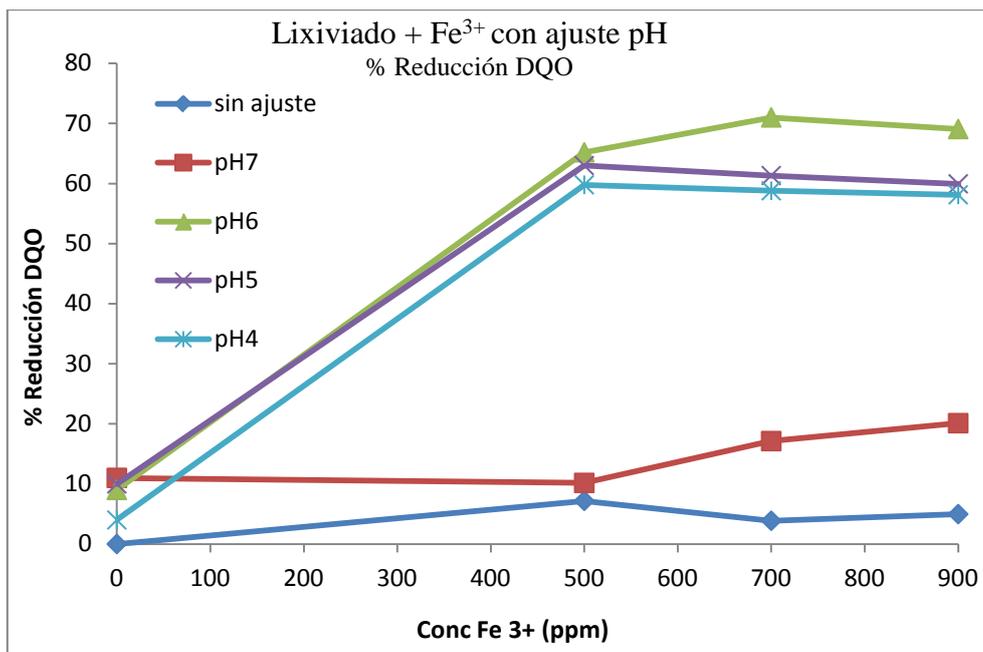


Figura 43. Evolución de la DQO frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+} , a distintos valores de pH.

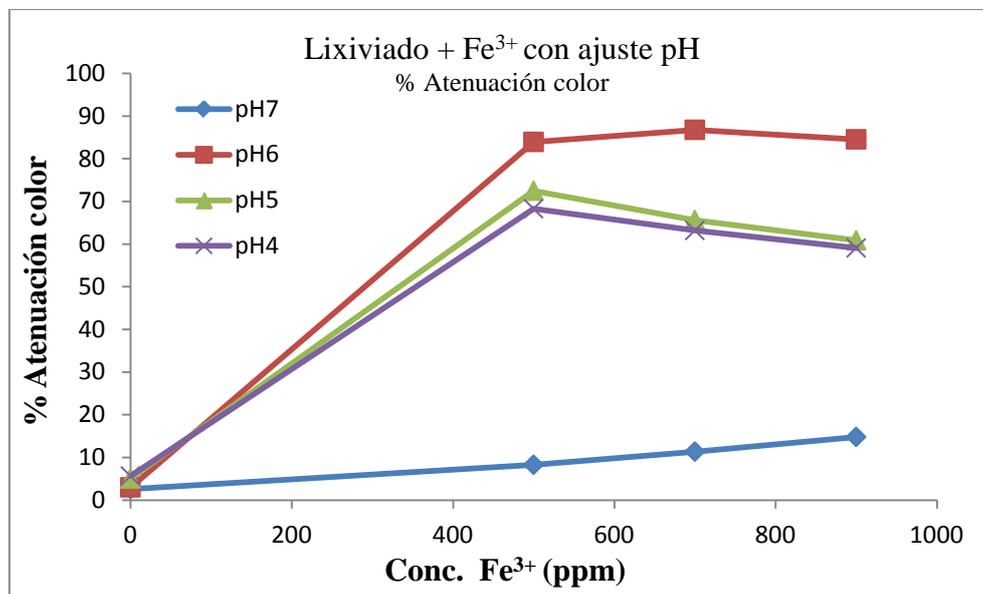


Figura 44. Evolución del color frente a diferentes concentraciones de Fe^{3+} , a distintos valores de pH.

En este caso, también se obtuvieron los mejores rendimientos con un ajuste a pH 6 en que, con la misma dosis de coagulante, 0,5 g/L, se alcanzó una atenuación del color del

85%, mientras que la aplicación de dosis crecientes no mejoró el rendimiento del coagulante.

5.2.3.2. Efecto del sulfato de aluminio

En los experimentos en que se empleó sulfato de aluminio como coagulante los mejores rendimientos también se obtuvieron con valores de pH 6 (figura 45), pero en este caso, los resultados son fueron aún más significativos que con el otro coagulante.

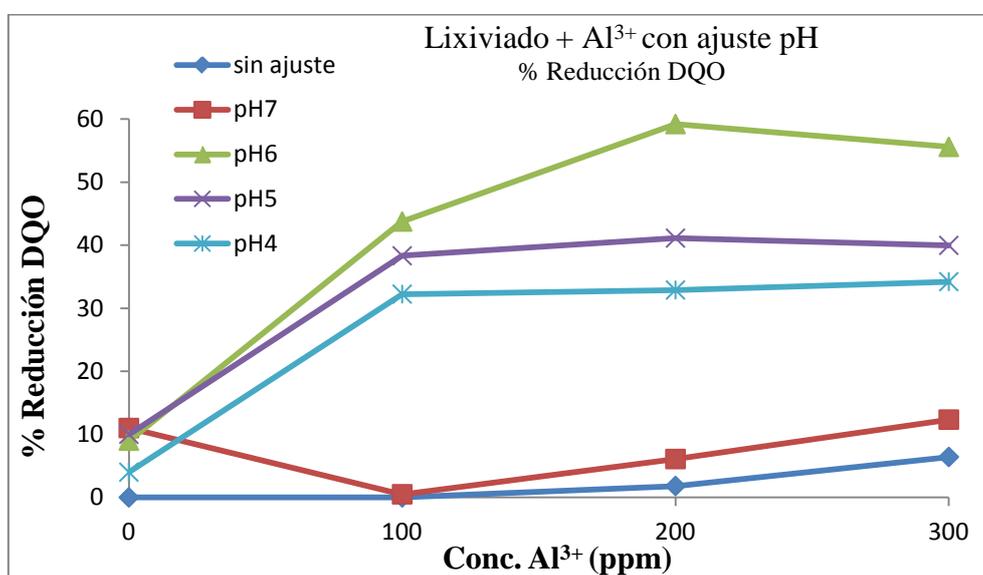


Figura 45. Evolución de la DQO frente a diferentes concentraciones Al³⁺ a distintos valores de pH.

Con una concentración de 0,1 g/L de Al³⁺ se llegó a una reducción del 44% de la DQO. El mejor resultado en términos de rendimiento se alcanzó con una dosis de 0,2 g/L de Al³⁺ y fue del 60%. Para alcanzar este mismo rendimiento en los experimentos sin ajuste previo del pH fue necesaria una concentración de 1,5 g/L de Al³⁺.

En cuanto a la efectividad del sulfato de aluminio en la eliminación del color en la solución, la evolución de los ensayos (figura 46) muestra la misma tendencia,

obteniendo los mejores resultados con una dosis de 0,2 g/L de Al^{3+} , con un ajuste previo a pH 6.

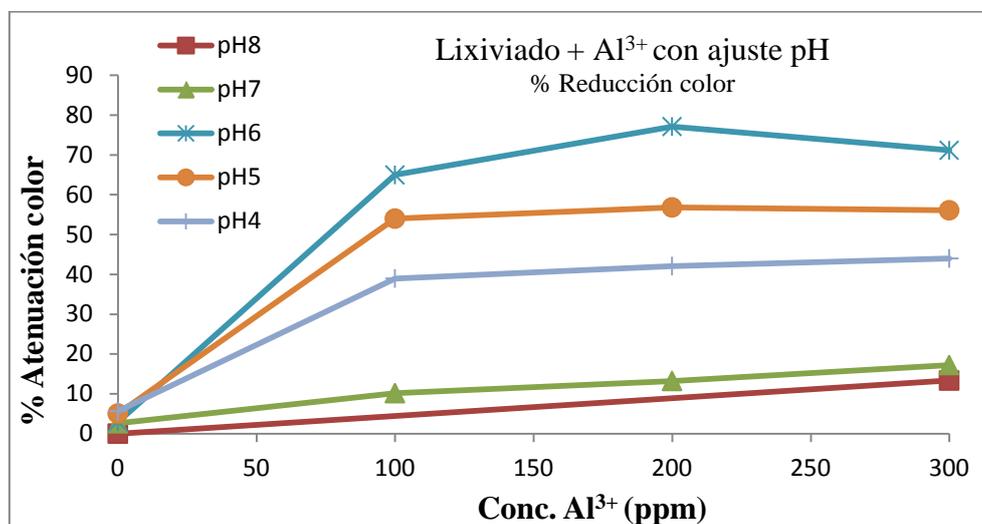


Figura 46. Evolución del color frente a diferentes concentraciones Al^{3+} a distintos valores de pH.

5.3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Los mecanismos de coagulación por los cuales actúan las sales de Fe^{3+} y Al^{3+} son complejos y dependen de un número importante de variables, entre las que destacan la concentración del catión y el rango óptimo de pH de actuación del coagulante.

En los ensayos en que no se llevó a cabo un ajuste previo del pH de la solución, con dosificaciones bajas de coagulante, la concentración de reactivo es insuficiente para realizar la desestabilización de las partículas coloides, no produciendo efectos significativos en la reducción de la DQO ni la del color.

Sin ajuste previo del pH, se precisó un considerable incremento de la dosis de coagulante para que la concentración de reactivo excediera el límite de solubilidad del hidróxido metálico y se produjese una rápida precipitación de gran cantidad de hidróxido, dentro de la cual se sumergen las partículas coloidales constituyendo el llamado flóculo de barrido. Este mecanismo predomina en las aplicaciones del

tratamiento donde los valores de pH se mantienen en entre 6 y 8, y la dosis de reactivo es suficiente para exceder este límite de solubilidad.

En los ensayos en los que se realizó un ajuste previo del pH de la solución, se precisó una baja dosificación de coagulante para alcanzar el pH óptimo de operación, en que el coagulante produce una rápida desestabilización de las partículas coloides y la formación del flóculo o precipitado. Lo que se traduce en un importante aumento del rendimiento del tratamiento y un considerable ahorro de coagulante.

Ambas sales resultaron ser efectivas como coagulantes en el tratamiento por coagulación-floculación de un lixiviado estabilizado.

El pH óptimo encontrado para el sulfato férrico fue pH 3,8. Este valor se obtuvo a partir del pH final determinado en el clarificado obtenido en los ensayos del tratamiento del lixiviado, con ajuste previo del pH a un valor de 6. La concentración de Fe^{3+} considerada como óptima fue 0,7 g/L. a esta concentración se obtuvo un rendimiento del 71% en la reducción de la DQO y un 87% en la eliminación del color de la solución.

Para el sulfato de aluminio se encontró que su pH óptimo está en 4,7, determinado en el clarificado obtenido en los ensayos del tratamiento del lixiviado, con ajuste previo del pH a un valor de 6. Determinando como óptima una concentración de Al^{3+} de 0,2 g/L, a la que se obtuvo un rendimiento de un 59% en la reducción de DQO y un 77% en la atenuación del color.

Con la sal férrica se obtuvieron mejores rendimientos que con la sal de aluminio, en relación a la reducción en ambos parámetros, DQO y color. Pero se debe tener en cuenta que con el sulfato de aluminio se consiguió un considerable ahorro de reactivo, con unos rendimientos bastante próximos a los de la sal férrica, por lo que se puede considerar que, en el tratamiento de coagulación-floculación para este lixiviado, con el sulfato de aluminio se obtuvo un mejor rendimiento en términos globales.

6. CONCLUSIONES

Quizás, la conclusión más inmediata que se puede deducir de los experimentos realizados, es que la coagulación-floculación es un fenómeno altamente dependiente del pH, debido a que éste influye en qué especies metálicas poliméricas se forman cuando el coagulante metálico se disuelve en agua y afecta a la solubilidad de los sólidos precipitados con el hidróxido metálico del coagulante.

Se ha podido observar que las sales de hierro y de aluminio utilizadas como coagulantes reaccionan de manera diferente con la materia orgánica en solución acuosa. Se encontró que los iones Fe^{3+} o productos de la hidrólisis de estas sales interactúan más fuertemente con la materia orgánica refractaria, en comparación con los iones Al^{3+} . Con la sal férrica se obtuvieron mejores rendimientos que con la sal de aluminio, en relación a la reducción en ambos parámetros, DQO y color. Pero se debe tener en cuenta que con el sulfato de aluminio se consiguió un considerable ahorro de reactivo, con unos rendimientos bastante próximos a los de la sal férrica, por lo que se puede considerar que, en el tratamiento de coagulación-floculación para este lixiviado, con el sulfato de aluminio se obtuvo un mejor rendimiento en términos globales.

En general, de la experimentación realizada, se puede deducir que el tratamiento mediante coagulación-floculación es una tecnología eficaz en la reducción de la materia orgánica refractaria presente en un lixiviado estabilizado de vertedero, pero no sería adecuada para el tratamiento de efluentes con baja carga contaminante.

Es importante considerar que esta tecnología realiza una separación sólido-líquido por medio de precipitación química, no realiza un tratamiento de estabilización, por lo que puede generar lodos contaminados dependiendo de las características iniciales del efluente tratado. En este caso, habría que considerar una gestión del fango generado en el proceso, seleccionando la más adecuada en función de las características de éste y del volumen generado.

Teniendo en cuenta que un tratamiento único mediante coagulación y precipitación puede generar un alto coste de explotación, debido al elevado consumo de reactivos, y su incapacidad para producir por sí solo un efluente con calidad aceptable, se hace necesaria su combinación con otro u otros sistemas de tratamiento, incluyendo la recuperación de los reactivos aplicados. Sería más apropiado su desarrollo como método de apoyo previo en procesos de absorción con carbón activo o filtración con membranas (osmosis inversa, nanofiltración) con objeto de reducir la carga contaminante que pueda conducir a la obstrucción de estos sistemas.

También se podría emplear como una etapa de pre-tratamiento, previa a un tratamiento biológico, especialmente para lixiviados jóvenes, ya que elimina parcialmente la materia orgánica y los posibles tóxicos presentes, como por ejemplo metales pesados, reduciendo así la carga contaminante inicial y permitiendo la aplicación de un tratamiento biológico secundario más eficiente. Además, puede eliminar compuestos orgánicos refractarios, no degradables mediante un tratamiento biológico, lo que lo hace útil como post-tratamiento para lixiviados parcialmente estabilizados.

7. SÍMBOLOS

AH	Ácidos húmicos
AF	Ácidos fúlvicos
DBO	Demanda biológica de oxígeno o demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
fem	Fuerza electromotriz
I+D+i	Investigación, desarrollo e innovación
PP	Polipropileno
RSU	Residuos sólidos urbanos
SH	Sustancias húmicas

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguilar MI, Sáez J, Lloréns M, Soler A, Ortuño JF. Tratamiento físico-químico de aguas residuales, coagulación-floculación. Universidad de Murcia, Servicio de Publicaciones. Murcia, 2002. 81.

Ahel M, Mikac N, Cosovic B, Prohic E, Soukup V. The impact of contamination from a municipal soil wasted landfill (Zagreb, Croatia) on underlying soil. *Water Science and Technology*. 1998; 37(8): 203-210.

Alvarez-Puebla RA, Valenzuela-Calahorro C, Garrido JJ. Retention of Co(II), Ni(II) and Cu(II) on a purified brown humic acid Modeling and characterization of the sorption process. *Langmuir*. 2004a; 20: 3657-64.

Alvarez-Puebla RA, Garrido JJ. Effect of ph on the aggregation of a gray humic acid in colloidal and solid states. *Chemosphere*. 2005; 59: 659–667.

Amokrane A, Comel C, Veron J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Research*. 1997; 31(11): 2275-2282.

Decisión del Consejo 2003/33/CE, de 19 de diciembre de 2002, por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al Anexo II de la Directiva 1999/31/CEE.

Degrémont (Ed.). Manual técnico del agua (4ª ed.). Artes Gráficas Grijelmo. Bilbao, 1979. 136.

Directiva 1999/31/CE de 26 de abril de 1999, que regula el vertido de residuos en la Unión Europea.

El Comercio. Diario digital. Noticia reseñada a día 17/01/2010. Disponible en: <http://www.elcomercio.es/20100117/asturias/vertedero-central-agota-20100117.html>

El-Fadel M, Angelos N, Findikakis AN, Leckie OJ. Environmental impacts of solid waste landfilling. *Journal of Environmental Management*. 1997; 50: 1–25.

El-Fadel M, Bou-Zeid E, Chahine W. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and valed municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Management*. 2002; 22: 269-22.

Kang K, Shin HS, Park H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research*. 2002; 36: 4023-4032.

Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A, Christensen TH. Present and long-term composition of msw landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2002; 32(4): 297-336.

Krull R, Döpkens E. Recycling of dyehouse effluents by biological and chemical treatment. *Water Science and Technology*. 2004; 49(4): 311–317.

Norma UNE-EN 1899-1:1998, ISO 5815:1989. Calidad del agua. Medida de la demanda bioquímica de oxígeno después de n días (DBO_n).

Norma UNE-EN 77004:2002, ISO 6060:1989. Calidad del agua. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) mediante el método de reflujó cerrado y determinación colorimétrica (método del dicromato).

Norma UNE-EN ISO 7887:2012. Calidad del agua. Examen y determinación del color.

Norma UNE-EN ISO 10523:2012. Calidad del agua. Determinación del pH.

Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre de 2001, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

Senesi N, Loffredo E. In: D.L. Sparks (Ed.). Soil physical chemistry. CRC Press. Boca Raton, 1999. 239.

Stevenson FJ. Humus Chemistry: genesis, composition and reactions (2nd ed.). John Wiley and Sons. New York, 1994. 496.

Stevenson IL, Schnitzer M. Transmission electron-microscopy of extracted fulvic and humic acids. Soil Science. 1982; 133(3): 179-185.

Tatsi AA, Zouboulis AI. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). Advances in Environmental Research. 2002; 6: 207-219.

Tatsi AA, Zouboulis AI, Matis KA, Samaras P. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. Chemosphere. 2003; 53(7): 734-744.

Xiaoli C, Shimaoka T, Xiaoyan C, Qiang G, Youcai Z. Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic substances extracted from refuse in a landfill. Chemosphere. 2007; 69: 1446–1453.

ANEXO

Análisis de los efectos de tres combinaciones posibles en relación al orden en la adición de reactivos para la definición de los ensayos de coagulación-floculación con ajuste del pH de la solución.

Para la realización de estos ensayos se emplearon aquellas dosis, de los diferentes reactivos que, en los ensayos precedentes de coagulación-floculación, habían dado resultados modestos, esperando así obtener valores de DQO observables, que no fuesen demasiado bajos, dificultando su comparación.

ENSAYO 1	Coagulación-floculación con Fe³⁺
Datos:	Muestra: AH 500 mg/L Volumen de ácido: 1500 µl H ₂ SO ₄ 0,2M Dosis de Fe ³⁺ : 20 mg/L

Orden adición	Abs. 600 nm	DQO (ppm)	DQO media (ppm)	% Reducción DQO
AH	0,198	430	431	0
	0,199	432		
AH/Ac/Fe	0,13	282	284	34
	0,132	286		
AH/Fe/Ac	0,161	349	348	19
	0,16	347		
Fe+Ac/AH	0,165	358	358	17
	0,165	358		

ENSAYO 2	Coagulación-floculación con Al³⁺
Datos:	Muestra: AH 500 mg/L Volumen de ácido: 1500 µl H ₂ SO ₄ 0,2M Dosis de Al ³⁺ : 20 mg/L

Orden adición	Abs. 600 nm	DQO (ppm)	DQO media (ppm)	% Reducción DQO
AH	0,198	430	431	0
	0,199	432		
AH/Ac/Al	0,085	184	182	58
	0,083	180		
AH/Al/Ac	0,111	241	242	44
	0,112	243		
Al+Ac/AH	0,115	249	248	42
	0,114	247		

ENSAYO 3	Coagulación-floculación con Fe³⁺
Datos:	Muestra: lixiviado Volumen de ácido: 400 µl H ₂ SO ₄ 2M Dosis de Fe ³⁺ : 1000 mg/L

Orden adición	Abs. 600 nm	DQO (ppm)	DQO media (ppm)	Factor dilución	DQO real (ppm)	% Reducción DQO
Lix	0,304	659	659	1/3	1978	0
	0,304	659				
Lix/Ac/Fe	0,201	436	435	1/3	1305	34
	0,2	434				
Lix/Fe/Ac	0,214	464	465	1/3	1396	29
	0,215	466				
Fe+Ac/Lix	0,22	477	476	1/3	1428	28
	0,219	475				

ENSAYO 4	Coagulación-floculación con Al³⁺
Datos:	Muestra: lixiviado Volumen de ácido: 400 µl H ₂ SO ₄ 2M Dosis de Al ³⁺ : 1000 mg/L

Orden adición	Abs. 600 nm	DQO (ppm)	DQO media (ppm)	Factor dilución	DQO real (ppm)	% Reducción DQO
Lix	0,304	659	659	1/3	1978	0
	0,304	659				
Lix/Ac/Al	0,161	349	350	1/3	1051	47
	0,162	351				
Lix/Al/Ac	0,178	386	386	1/3	1158	41
	0,178	386				
Al+Ac/Lix	0,184	399	400	1/3	1201	39
	0,185	401				