

Tratamiento por procesos de electro-Fenton y de electrocoagulación del lixiviado del antiguo relleno sanitario La Reserva

Treatment by electro-Fenton processes and electrocoagulation of the leachate from the old landfill La Reserva

HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, Fátima Graciela*†, PÁRAMO-VARGAS, Javier, PERALTA-HERNÁNDEZ, Juan Manuel y MURILLO-HERNÁNDEZ, Martha Betzabé

ID 1^{er} Autor: *Fátima Graciela, Hernández-Rodríguez/ ORC ID: 0000-0002-6581-5740, Researcher ID Thomson: S-4885-2018, CVU CONACYT ID: 946857*

ID 1^{er} Coautor: *Javier, Páramo-Vargas/ ORC ID: 0000-0003-4022-7050, Researcher ID Thomson: S-4970-2018, CVU CONACYT ID: 66460*

ID 2^{do} Coautor: *Juan Manuel, Peralta-Hernández/ ORC ID: 0000-0003-2733-4126, CVU CONACYT ID: 39768*

ID 3^{er} Coautor: *Martha Betzabé, Murillo-Hernández/ ORC ID: 0000-0001-9146-1125, Researcher ID Thomson: S-5887-2018, CVU CONACYT ID: 521401*

Recibido 11 de Abril, 2018; Aceptado 16 de Junio, 2018

Resumen

El lixiviado del relleno sanitario La Reserva, de la Ciudad de León, Guanajuato, tiene concentraciones altas, DQO de 2093 mg/L, turbidez de 91 FTU, Cr_T de 1.87 mg/L y bajo nivel de biodegradabilidad. Se evaluó su tratamiento con los procesos electro-Fenton y electrocoagulación. Mediante electro-Fenton, se logró una remoción de DQO del 72%, con una [Fe²⁺]₀ de 100 mg/L y *j* de 10 mA/cm². Bajo estas condiciones se obtuvo una eficiencia de remoción de Cr_T, del 77% y en turbidez del 82%. Con electrocoagulación, se probaron dos tipos de electrodos, de hierro (Fe) y aluminio (Al); las condiciones óptimas se encontraron con corriente de 2 A y un tiempo de 30 minutos. A estas condiciones se obtuvo una remoción de DQO superior al 53% para ambos casos y del 76.70% y 56.75% en turbidez para electrodos de Al y Fe, respectivamente. En relación al Cr_T, la eficiencia fue de 94.06 % y 94.91% respectivamente.

Oxidación avanzada, Electro-Fenton, Electrocoagulación, Oxidación química, Fisicoquímico, Lixiviado

Abstract

The leachate from the old landfill called "La Reserva", in the city of Leon, Guanajuato, has high concentrations, COD of 2093 mg/L, turbidity of 91 BTU, Cr_T of 1.87 mg/L and low level of biodegradability. Its treatment with the electro-Fenton and electrocoagulation processes was evaluated. By electro-Fenton, a COD removal of 72% was achieved, with a [Fe²⁺]₀ of 100 mg/L and *j* of 10 mA/cm². Under these conditions an efficiency of Cr_T removal was obtained, of 77% and in turbidity of 82%. With electrocoagulation, two types of electrodes were tested, made from iron (Fe) and aluminum (Al); the optimal conditions were found with current of 2 A and a time of 30 minutes. At these conditions a COD removal higher than 53% was obtained for both cases and 76.70% and 56.75% turbidity for Al and Fe electrodes, respectively. In relation to Cr_T, the efficiency was 94.06% and 94.91% respectively.

Advanced oxidation, Electro-Fenton, Electrocoagulation, Chemical oxidation, Physicochemical, Leachate

Citación: HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, Fátima Graciela, PÁRAMO-VARGAS, Javier, PERALTA-HERNÁNDEZ, Juan Manuel y MURILLO-HERNÁNDEZ, Martha Betzabé. Tratamiento por procesos de electro-Fenton y de electrocoagulación del lixiviado del antiguo relleno sanitario La Reserva. Revista de Innovación Sistemática 2018. 2-6:12-22

*Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: fatyhernandez@gmail.com)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Las actividades humanas y el incremento de la población tienen como consecuencia mayor consumo de recursos y por tanto grandes volúmenes de generación de residuos. Esto ha provocado el establecimiento de sitios de disposición final, que cuando no son diseñados, operados y clausurados de forma adecuada, provocan impactos negativos al ambiente. El tratamiento de lixiviados, generados en estos sitios representa un reto ya que los métodos de tratamiento convencionales no siempre resultan eficientes para este tipo de efluentes. El antiguo relleno sanitario de la Cd. de León, Guanajuato, denominado La Reserva, finalizó su vida útil en mayo del 2001 y desde entonces se iniciaron acciones para su clausura, entre las que destacan métodos de tratamiento de lixiviado y generación de biogás; con una planta de tratamiento con capacidad de 80 m³/turno y una eficiencia de remoción de DQO del 36% (Mireles-Muñoz & Páramo-V, 2017), desarrollaron una investigación con la cual se pudo realizar un comparativo entre 3 procesos físico-químicos y uno de oxidación avanzada denominado proceso Fenton; este último logró excelentes resultados en cuanto a remoción de contaminantes, además de la reducción en los costos del tratamiento. Actualmente se tiene implementado un proceso de tratamiento fisicoquímico, usando sulfato férrico como coagulante y se tiene contemplado la implementación del proceso Fenton; esto con base en los resultados del trabajo de Mireles-Muñoz & Páramo-V, 2017.

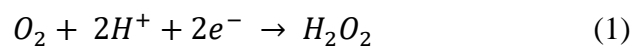
En este proyecto se evaluaron 2 métodos de tratamiento de lixiviado, electro-Fenton y electrocoagulación, ambos caracterizados por su poco uso de reactivos, poca cantidad de lodos producidos, simplicidad de equipo necesario y facilidad de operación (Li, Song, Guo, Wang, & Feng, 2011; Umar, Aziz, & Yusoff, 2010), determinando en cada caso las condiciones óptimas y eficiencias de remoción de contaminantes.

Marco teórico

Los lixiviados son el resultado de la percolación o infiltración de líquidos a través de los desechos; dada su naturaleza, presentan altas cargas de compuestos inorgánicos y orgánicos, constituyendo un riesgo de contaminación del suelo y de cuerpos de agua.

Las concentraciones de estos componentes presentes en el lixiviado, dependen de diversos factores como: la naturaleza de los desechos, edad, temperatura, tipo de material de cobertura, etc. La concentración de contaminantes en los lixiviados varía con el tiempo, por lo que difícilmente un único tratamiento es suficiente. Mientras la edad del relleno sanitario aumenta, la fracción orgánica biodegradable disminuye, es decir se tiene una relación DBO₅/DQO muy baja; tal es el caso del antiguo relleno sanitario "La Reserva", donde se tiene un lixiviado viejo, con una relación DBO₅/DQO de 0.026, para el cual no son adecuados los tratamientos biológicos, lo cual lleva a analizar otros procesos de tratamiento recomendados, como los de oxidación avanzada (Silva, Fonseca, Saraiva, Vilar, & Boaventura, 2013; Umar et al., 2010).

Los procesos de oxidación avanzada representan una excelente opción en tratamiento de efluentes, que poseen cargas orgánicas difíciles de eliminar por procesos convencionales, funcionan a pH ácido y producen especies fuertemente oxidantes como los radicales •OH; éstos últimos se caracterizan además por ser no selectivos y por tanto capaces de destruir los compuestos orgánicos presentes (Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Haber & Weiss, 1934; Neyens & Baeyens, 2003). Los procesos electroquímicos están ligados a las relaciones existentes entre la energía química y eléctrica, así como a las transformaciones que entre ellas se llevan a cabo. El proceso electro-Fenton consiste en la generación in situ de H₂O₂, mediante la reducción de oxígeno en la superficie del cátodo en condiciones ácidas (Daghrir & Drogui, 2013; Peralta-Hernández, Martínez-Huitle, Guzmán Mar, & Hernández-Ramírez, 2009; Sirés, Brillas, Oturan, Rodrigo, & Panizza, 2014; Wang, Hu, Chou, & Kuo, 2008), además de la regeneración de los iones Fe²⁺ en el mismo electrodo; por tanto, la reducción en costos por reactivos disminuye. Barrera D. Carlos, 2014, propone las siguientes ecuaciones.



El reactivo Fenton es electrogenerado, al hacer pasar una corriente directa a través de dos electrodos, interconectados a una fuente de energía eléctrica, sumergidos en una solución electrolítica a valor de pH ácido. Una forma de llevar a cabo este proceso es empleando como material anódico hierro, liberando in situ iones Fe^{2+} y utilizando como cátodo carbón vítreo reticulado, grafito u otros materiales que permitan la reducción del oxígeno para la generación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), tal como se muestra en la figura 1 (Barrera D. Carlos, 2014; Dimitrijević, Dimitrijević, & Vuković, 2013).

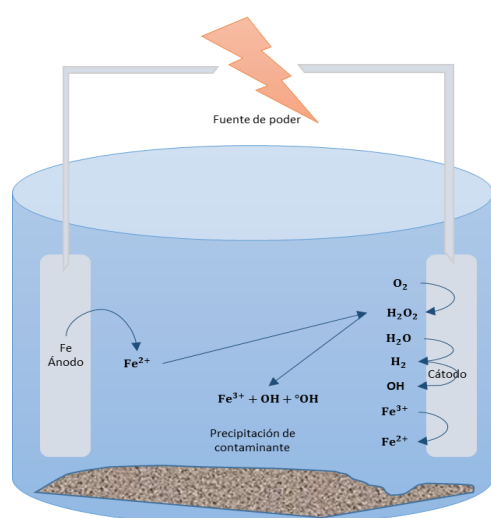
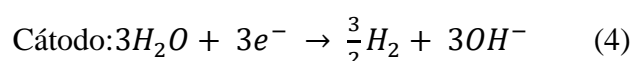
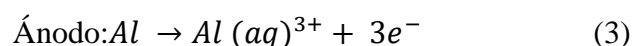


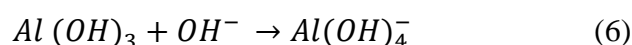
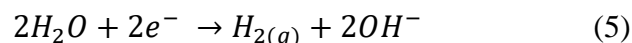
Figura 1 Electrogeneración de reactivo Fenton empleando ánodo de Hierro y cátodo de grafito (Barrera D. Carlos, 2014).

La electrocoagulación es un proceso de desestabilización de partículas al aplicar corriente eléctrica, utilizando electrodos de materiales como hierro y aluminio (Barrera D. Carlos, 2014). En el caso del hierro se producen iones Fe^{2+} , los cuales son buenos coagulantes; una vez que las partículas han sido desestabilizadas forman flóculos y la formación de burbujas de hidrógeno, facilita la flotación de los flóculos (Ruíz, 2005). El proceso se da de modo similar al electro-Fenton; caracterizándose porque al activar la fuente de alimentación y generarse la diferencia de potencial entre los electrodos, inicia el proceso de reducción en el cátodo, efectuándose la conversión de los protones del agua en hidrógeno y por otro lado en el ánodo, los procesos de oxidación, generándose el ion Al^{3+} o el Fe^{2+} ; dependiendo si el ánodo es de aluminio o hierro.

Estos iones de aluminio o hierro se hidratan con rapidez y se forman hidróxidos insolubles del metal, sobre los cuales quedan retenidos los contaminantes; también se forman hidroxocomplejos con carga positiva o negativa, los cuales permiten la coagulación por neutralización de cargas (Barrera D. Carlos, 2014; Li et al., 2011; Mahmud, Rozainy, Abustan, & Baharun, 2016). A continuación se presentan las reacciones principales (Barrera D. Carlos, 2014).



Los principales factores del proceso de electrocoagulación son la densidad de corriente, pH y la temperatura. En este proceso puede haber reacciones secundarias como la oxidación de compuestos orgánicos y de iones cloruro, generando cloro, que puede tener un efecto oxidante importante. Una ventaja de este proceso es el cambio de pH: a) trabajando en condiciones ácidas, el pH aumenta, por la reducción del agua, reacción 5; b) trabajando en condiciones básicas, el pH disminuye, por la precipitación de hidróxidos, reacción 6 (El-Taweel, Nassef, Elkheriany, & Sayed, 2015).



Materiales y métodos

Materiales y reactivos

El muestreo de lixiviado fue realizado a la entrada de la planta de tratamiento y fue almacenado a 4°C , para su posterior análisis. Se utilizó; biftalato de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) marca MEYER, pureza 95-99%; sulfato de plata (Ag_2SO_4) marca MEYER, pureza 95%; ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) marca MEYER, 95-98% pureza; ácido clorhídrico concentrado (HCl) marca MEYER, pureza 90%; dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) marca MEYER, pureza del 99%; sulfato mercúrico (HgSO_4) marca MEYER, 98% de pureza; sulfato ferroso amoniacal hexahidratado [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] marca MEYER, 98.5-100% de pureza; sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) marca KEM, 99% pureza.

Permanganato de potasio (KMnO_4) marca KEM, pureza del 99%; clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) marca ALIT, pureza del 96%; acetato de sodio trihidratado ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) marca J.T BAKER, pureza del 99.5%; acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) marca MEYER, 97% de pureza; ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), marca KARAL, 99% de pureza; 1,10-fenantrolina monohidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) marca MEYER; peróxido de hidrogeno (H_2O_2), marca KARAL, 29-32% de pureza;

Equipos

Los parámetros de conductividad, pH y temperatura fueron medidos con un equipo multiparamétrico marca HANNA modelo HI 9813-6; la turbidez fue medida con un equipo HANNA modelo HI 93703; para la DQO se usó un reactor digestor marca HACH; para la determinación de sólidos se utilizó un horno y mufla marca FELISA. Para la determinación de especies de hierro por colorimetría se utilizó un equipo espectrofotómetro UV visible CARY 50 y para determinación de Cr total, se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica, marca VARIAN. En el caso de las pruebas de electrocoagulación, se usó una fuente de poder marca BK precisión de 1-20 volts.

Metodologías de análisis

Antes de realizar las determinaciones correspondientes, a cada tratamiento, electro-Fenton y electrocoagulación; las muestras fueron filtradas con un filtro de fibra de vidrio whatman A, para remover material suspendido. Después de realizar cada uno de los tratamientos de electro-Fenton, a cada muestra se le realizaron determinaciones de demanda química de oxígeno total (DQO_t), demanda química de oxígeno disuelta (DQO_d), ión ferroso (Fe^{2+}), ión férrico (Fe^{3+}) y hierro total (Fe_{total}). En el caso del proceso por electrocoagulación posterior al tratamiento se realizaron determinaciones de DQO_t , DQO_d , además, solo en el caso de las pruebas con electrodos de hierro, se determinaron concentraciones de especies de hierro y en las mejores condiciones de este proceso con electrodos de Fe y Al, se determinó la concentración de cromo total (Cr_T).

La determinación de DQO se realizó por el método de reflujo (Association, Association, Federation, & Federation, 1915; NMX-AA-030-SCFI, 2001), la determinación de especies de hierro fue realizada por el método de fenantrolina, que basa su principio en la reducción del Fe a estado ferroso, mediante la acidificación y posterior reacción de acomplejamiento con la fenantrolina (Eaton et al., 1995), una vez coloreada la muestra se realizó medición en el espectrofotómetro UV visible a 508 nm. En caso de estar presente el ión Fe^{3+} , éste se redujo a Fe^{2+} , con ácido ascórbico; permitiendo así la determinación de todas las especies de hierro. La determinación de Cr_T realizada únicamente a las pruebas óptimas se realizó en base a lo estipulado en la; NMX-AA-051-SCFI, 2001, determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

Sistemas de tratamiento

Para el proceso de tratamiento electro-Fenton, se utilizó un reactor con un volumen de 1 litro (figura 2). Los electrodos fueron, un cátodo de fieltro de carbón (6 cm x 10 cm x 1 cm), que facilita la reducción de oxígeno y un ánodo dimensionalmente estable (DSA) de Ti-RuO₂ (15cm x 5cm x 1mm). El DSA de Ti-RuO₂ es un ánodo activo, que media la conversión de compuestos orgánicos, puede generar oxígeno en sus sitios activos y cloro (Paramo-Vargas, Camargo, Gutierrez-Granados, Godinez, & Peralta-Hernandez, 2015). La electrogeneración del reactivo Fenton se logró mediante la aplicación de corriente eléctrica a través de los electrodos a pH ácido, ajustando mediante la adición de H_2SO_4 (3M). Para establecer los niveles de hierro, se consideraron los resultados referidos por Mireles-Muñoz & Páramo-V, 2017, cuyo valor óptimo para el tratamiento Fenton fue de 150 mg/L de Fe^{2+} .

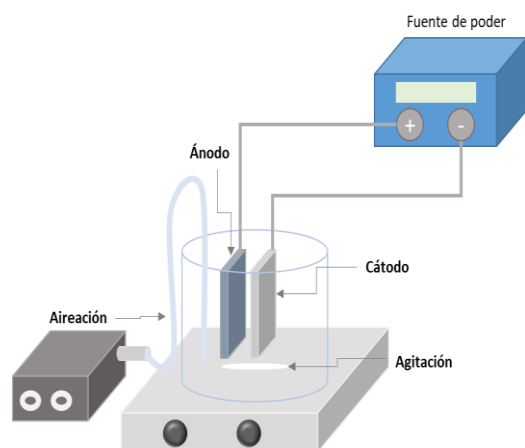


Figura 2 Reactor para tratamiento por proceso electro-Fenton.

En el proceso electro-Fenton se utilizó un pH óptimo de 3 y una temperatura de 23 °C. Se realizó un diseño factorial 3^3 , tipo superficie de respuesta, con una repetición por muestra. Los factores considerados fueron: densidad de corriente (j), concentración inicial de ión ferroso $[Fe^{2+}]_0$ y tiempo de tratamiento (tabla 1). La combinación entre las variables consideradas dio un total de 27 pruebas, las cuales se realizaron por duplicado, dando un total de 54 pruebas.

Factores	Niveles experimentales		
	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
j (mA/cm ²)	2.5	5	10
$[Fe^{2+}]_0$ (mg/L)	100	150	200
Tiempo (min)	30	40	60

Tabla 1 Factores y niveles experimentales para proceso electro-Fenton

Para el proceso de electrocoagulación, se utilizó un reactor por lote con volumen de 1 litro. Se utilizaron dos tipos de combinaciones en electrodos, cátodo y ánodo de hierro, así como cátodo y ánodo de aluminio (figura 3). La distribución fue tipo placas paralelas; cada placa con una dimensión de 4 cm x 6 cm (24 cm²), con una separación de 1cm aproximadamente y conectadas ambas a la fuente de poder.

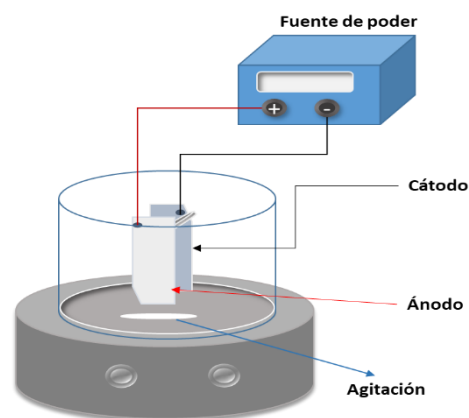


Figura 3 Reactor para tratamiento por proceso de electrocoagulación

Se trabajó con dos factores que fueron: corriente (I) y tiempo, cada factor con 3 niveles diferentes (tabla 2). Se obtuvo un total de 9 pruebas para cada tipo de electrodos.

Factores	Niveles experimentales		
	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
I (Amperes)	1	2	2.5
Tiempo (min)	10	20	30

Tabla 2 Factores y niveles experimentales para proceso de electrocoagulación

Las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura de 23°C; a pH fijo; con valor de 8.2 para el caso de electrodos de hierro y de 6 para el caso de los electrodos de aluminio.

Resultados

Dentro de la etapa de caracterización se obtuvieron los siguientes resultados en el lixiviado antes de tratamiento; pH 8.2, conductividad 6.69 mS/cm, turbidez 91 FTU, DQO_T de 2093 mg/L y Cr_T de 1.8704 mg/L.

Tratamiento electro-Fenton

El tratamiento consistió en ajustar el pH a 3, con H₂SO₄ (3M) y la adición de una sal de hierro, el FeSO₄·7H₂O, que aporta los iones Fe²⁺, que funcionan como catalizador de los radicales hidroxilo. Una vez ajustado el pH y agregada la sal, se activó la aireación y agitación del sistema; observando en general, gran generación de espuma.

Las condiciones óptimas encontradas para el proceso electro-Fenton se obtuvieron a una $[\text{Fe}^{2+}]_0$ de 100 mg/L y j de 10 mA/cm², en un tiempo de 60 min. Bajo estas condiciones se obtuvo una eficiencia de remoción de Cr_T , del 77%, en turbidez del 82% y en DQO_t del 72.62%, equivalente a una concentración de 573 mg/L en DQO_d y 707 mg/L en DQO_g . Con estos datos obtenidos se determinó, que de la DQO_T , el 66.22% fue removida por oxidación y el 6.4% restante por coagulación. Esta situación predominó en la mayoría de las pruebas realizadas; la mayor remoción se debe al proceso de oxidación. En general se observó poca generación de lodo residual representada por los sólidos sedimentables (El-Taweel et al., 2015), en promedio se obtuvo un valor de 109 mL/L de SSe para este proceso.

En la figura 4, se presentan las condiciones finales en concentración de DQO_d , considerando todas las pruebas realizadas. Se puede apreciar que a concentraciones de 150 y 200 mg/L de la $[\text{Fe}^{2+}]_0$, el comportamiento con las 3 corrientes y a lo largo del tiempo es muy similar. Para el caso de la $[\text{Fe}^{2+}]_0$ de 200 mg/L, las mayores disminuciones en la concentración son ligeramente mejores a una I de 0.6 A, mientras que para la $[\text{Fe}^{2+}]_0$ de 150 mg/L, la mejor eficiencia la encontramos a una I de 0.3 A, sin embargo, pasando los 50 min la I de 0.6 A, es ligeramente mejor para la disminución de DQO_d . Para ambos casos se observa que, pasando los 55 min, no hay más remoción de DQO , teniéndose una situación estable.

En el caso de la $[\text{Fe}^{2+}]_0$ de 100 mg/L, se puede observar que dentro de los primeros 40 minutos las mejores concentraciones finales de DQO_d , están a una I de 0.3 A, sin embargo, pasando los 45 minutos hay una disminución que supera todas las pruebas realizadas a una I de 0.6 A.

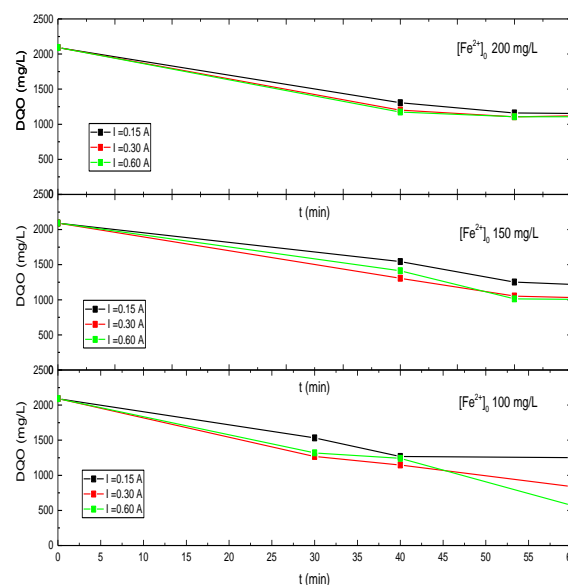


Figura 4 Concentraciones finales de DQO_d en pruebas con el proceso electro-Fenton

Debido a la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} , se lleva a cabo el proceso de coagulación, que se presenta con la generación de lodos muy finos capaces de sedimentar y en algunos casos flotar, lo que permite la clarificación del lixiviado y disminución en la concentración de DQO ; además el Fe^{2+} en presencia del H_2O_2 generado en el cátodo produce los radicales $\bullet\text{OH}$, que llevan a cabo la oxidación de la materia orgánica (P.V & Gandhimathi, 2012; Sharma, Ruparelia, & Patel, 2011). Durante las pruebas en general, el voltaje se mantuvo aproximadamente constante y hubo un incremento en la conductividad debido a las sales agregadas de hierro. Para la prueba óptima representada en el gráfico anterior a condiciones de $[\text{Fe}^{2+}]_0$ de 100 mg/L, I de 0.6 A y tiempo de 60 minutos, se realizó la determinación de especies de hierro a 30, 40 y 60 min; los resultados se presentan en la tabla 3.

Condición	Absorbancia (a $\lambda=508$ nm)	Fe^{2+} (mg/L)	Absorbancia (a $\lambda=508$ nm)	Fe_{total} (mg/L)	Fe^{3+} (mg/L)
$[\text{Fe}^{2+}]_0$:100 mg/L t:30min I: 0.6 A	0.1172	30.407 9	0.2635	67.853 7	37.4459
$[\text{Fe}^{2+}]_0$:100 mg/L t:40min I: 0.6 A	0.0820	21.382 5	0.2285	58.892 3	37.5099
$[\text{Fe}^{2+}]_0$:100 mg/L t:60min I: 0.6 A	0.0522	13.765 3	0.2273	58.597 9	44.8326

Tabla 3 Concentraciones de especies de hierro a condiciones óptimas con tiempos de 30, 40 y 60 minutos, para pruebas con proceso electro-Fenton

En relación a la $[\text{Fe}^{2+}]_0$, cuando su valor aumenta, la DQO_d final, lo hace también, reduciéndose la eficiencia, lo cual es importante a considerar, al diseñar su aplicación real; pues la mejor condición es una de menor gasto de reactivos. En relación de las especies de hierro, los valores de la tabla 3, muestran como predomina la forma de Fe^{3+} , debido a la oxidación del Fe^{2+} y su valor alto indica el poco efecto de la precipitación en la remoción de contaminantes y por tanto la mayor importancia de la oxidación. La figura 5, muestra como la disminución de la concentración de Fe^{2+} , es lenta; congruente con el comportamiento de la DQO_d en la figura 4; indicando que el proceso es lento, lo cual debe considerarse para el diseño, pues afectará el tamaño de las unidades.

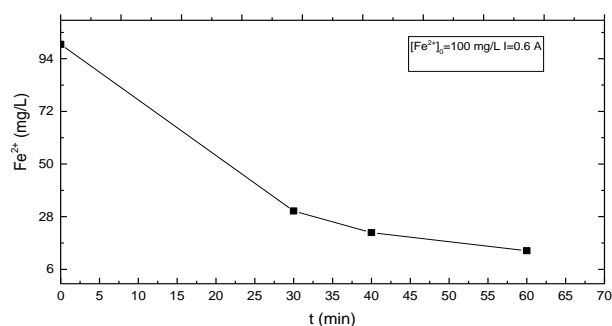


Figura 5 Concentraciones de Fe^{2+} en la prueba con condiciones óptimas del proceso electro-Fenton

Con respecto al diseño de experimentos, este fue realizado con un intervalo de confianza del 95%, con lo que se obtuvo un valor de R^2 del 78.05%. El diagrama de Pareto, presentado en la figura 6, muestra que los factores que mayor influencia tienen en el proceso son el tiempo y la densidad de corriente (j).

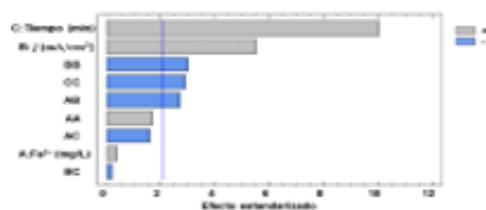


Figura 6 Diagrama de Pareto para eficiencia de remoción de DQO en proceso electro-Fenton.

A continuación (Figura 7), se puede observar un comparativo de los 3 factores y los efectos de cada uno, en cuanto a la eficiencia de remoción de DQO . En cuanto al efecto del Fe^{2+} se aprecia que a concentraciones de 100 mg/L se logra un efecto muy similar que al de 200 mg/L; con un valor mínimo ligeramente menor entre ellos.

Esto confirma lo observado en el diagrama de Pareto, que muestra la poca influencia de la $[\text{Fe}^{2+}]_0$ en la remoción de DQO . Con respecto a la densidad de corriente (j), se observa que al aumentar se logra mayor eficiencia, sin embargo, en un valor aproximado de 6 mA/cm^2 , la eficiencia empieza a disminuir. Finalmente, en relación al tiempo conforme aumenta logra mayor eficiencia y pasando los 50 minutos el efecto se mantiene estable.

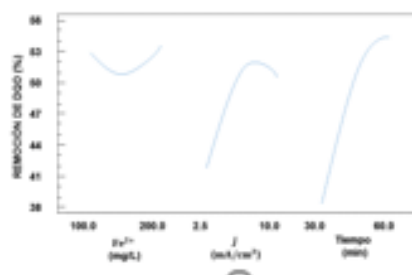


Figura 7 Efectos principales para la eficiencia en la remoción de DQO , para el tratamiento electro-Fenton

El gráfico de superficie de respuesta (figura 8), muestra las mejores condiciones del diseño experimental. Se puede apreciar que la concentración $[\text{Fe}^{2+}]_0$ ideal se encuentra cercana a los 100 mg/L, a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 y que, a partir de los 45 min, la eficiencia permanece constante.

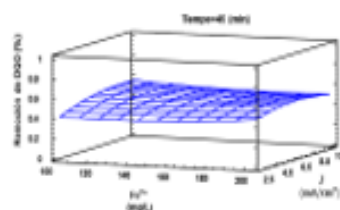


Figura 8 Gráfico de superficie de respuesta, principales efectos de eficiencia para remoción DQO_d , para el tratamiento electro-Fenton.

Tratamiento electrocoagulación

En el tratamiento por electrocoagulación, las mejores condiciones experimentales de tratamiento fueron con una corriente (I) de 2 A y en un tiempo de 30 minutos, logrando una eficiencia de remoción en DQO del 53% y 54.23%, con electrodos de Fe y Al respectivamente (Gráfico 1). Las eficiencias de remoción de turbidez fueron del 76.70% y 56.75% con electrodos de Al y Fe, respectivamente; mientras que en relación a la remoción de Cr_T, los valores fueron de 94.06 % y 94.91% en cada caso. En este proceso también se observó poca generación de lodo residual, en promedio de 159 mL/L en SSE y de 146 mL/L, para electrodos de Fe y Al respectivamente.

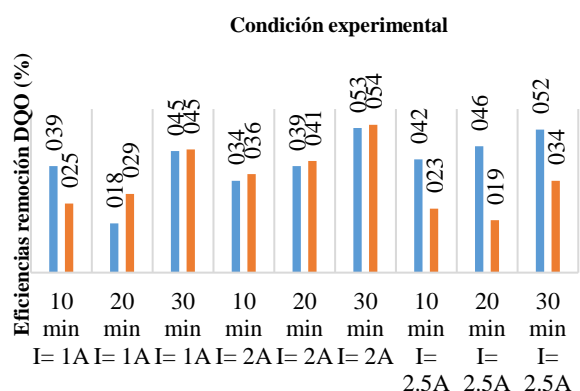


Gráfico 1 Comparativo de eficiencias de remoción de DQO entre electrodos de Fe y Al

Una vez definidas las condiciones óptimas, se realizó el proceso de electrocoagulación en un reactor continuo, con electrodos de Fe, bajo condiciones de I de 2 A, tomando muestras a los 10, 20 y 30 minutos, con un flujo de 1.9 L/h (figura 9). Los resultados obtenidos de DQO_d y sus porcentajes de remoción se presentan en la tabla 4. Se puede observar que la remoción obtenida fue ligeramente mayor que en los reactores por lotes. Esto es importante, pues es una comprobación de la funcionalidad del proceso en continuo.

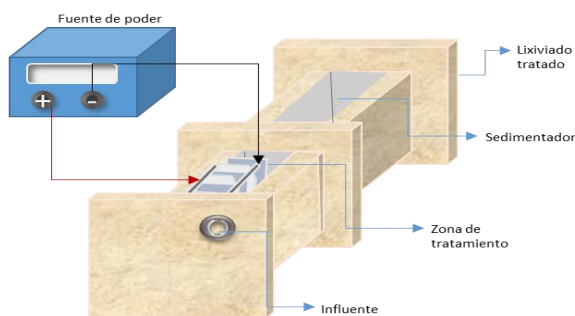


Figura 9 Reactor continuo para tratamiento mediante proceso de electrocoagulación.

Condiciones	Dqo _d (mg/L)	Eficiencia (%)
t=10 min I= 2A	1093	50.61
t=20 min I= 2 ^a	1173	47.00
t=30 min I= 2A	933	57.84

Tabla 4 Concentraciones de DQO_d en agua tratada por electrocoagulación en reactor continuo con electrodos de Fe

Al trabajar con electrodos de Fe y Al, estos presentan un desgaste después del tratamiento. En la tabla 5, se presenta el % de reducción de peso de los electrodos. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que a mayor densidad de corriente el desgaste en electrodos aumenta, además el desgaste es mayor en el electrodo que realiza el proceso de oxidación, es decir el ánodo, tal como se esperaba.

Condición	Electrodo	Electrodos Fe Desgaste (%)	Electrodos Al Desgaste (%)
I= 1A t=30 min	Ánodo	0.77	0.40
	Cátodo	0.07	0.01
I= 2A t=30 min	Ánodo	1.36	1.10
	Cátodo	0.09	0.14
I= 2.5A t=30 min	Ánodo	1.50	1.51
	Cátodo	0.04	0.12

Tabla 5 Reducción en peso (%) en electrodos de Fe y Al después de proceso de electrocoagulación

En la figura 10, se aprecia un comparativo entre las concentraciones de DQO_d, posteriores al tratamiento por electrocoagulación, con electrodos de Fe y Al. Para ambos casos se puede apreciar que, a los 30 min, se logró la mayor disminución de concentración en DQO con una I de 2 A. Para el caso de los electrodos de Al esta corriente logró los mejores resultados en los tres tiempos. En el caso de las pruebas con electrodos de hierro, con la corriente de 2.5 A, se obtuvieron mejores resultados antes de los 30 minutos; ya que en este tiempo la corriente de 2 A, logró ligeramente, mejores resultados. Otro aspecto importante sucede alrededor de los 20 minutos ya que en este punto se logra percibir un ligero incremento en la concentración de DQO a una I de 2.5 A en los electrodos de Al y de una I de 1 A en los de Fe.

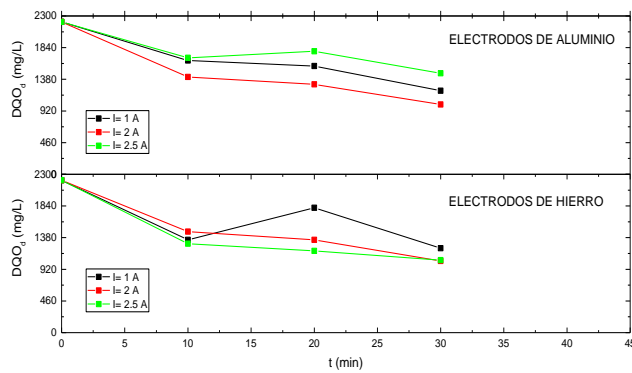


Figura 10 Concentraciones finales de DQO_4 , en pruebas de tratamiento con electrocoagulación

Dentro del proceso de electrocoagulación se determinaron especies de hierro únicamente a las pruebas que utilizaron electrodos de Fe, considerando el factor tiempo con sus 3 niveles respectivos. Los resultados de concentración de Fe^{2+} se presentan en la figura 12. Se observa que las mejores concentraciones de Fe^{2+} , corresponden a las pruebas con corriente de 2.5 A; congruente con lo relativo a la remoción de DQO, comentado anteriormente.

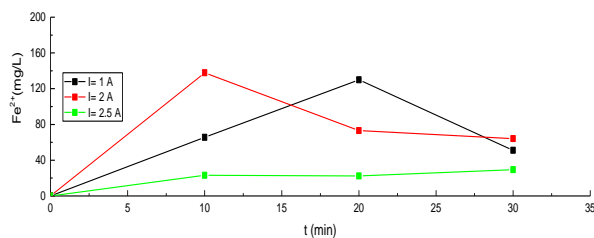


Figura 12 Concentraciones del Fe^{2+} a lo largo del proceso electrocoagulación con electrodos de Fe

El comportamiento observado de la concentración de Fe^{2+} , que en la condición de corriente de 2 A, tiene valores bajos, se debe a que el mecanismo principal de remoción es la coagulación. La mayor parte del hierro queda en los flóculos.

Conclusiones

Proceso electro-Fenton

El proceso electro-Fenton fue el mejor en cuanto a remoción de la $[DQO]_0$. Además, comparado con el proceso Fenton convencional evaluado por Mireles, 2017, su eficiencia fue muy similar; el proceso Fenton logró un 75%, mientras que el electro-Fenton un 72%. Sin embargo, algunas ventajas del proceso electro-Fenton son:

- Menor consumo de $[Fe^{2+}]_0$, ya que el proceso Fenton requirió de una concentración de 150 mg/L, mientras que el proceso de electro-Fenton únicamente de 100 mg/L.
- No requiere adición de H_2O_2 , dado que es generado in situ, mediante la reducción del oxígeno en el cátodo. Para el caso del proceso Fenton, se determinó que se requería una concentración de 1500 mg/L.
- No genera H_2O_2 residual ya que es consumido durante la reacción.
- El proceso electro-Fenton superó al proceso Fenton, en la remoción de eficiencia de Cr_T logrando un 77.16%, mientras que el proceso Fenton, alcanzó el 54.5%.

Proceso electrocoagulación

Para el proceso de electrocoagulación por lote, se logró la mejor eficiencia de remoción en la $[DQO]_0$, con los electrodos de Al del 54.23%, a mismas condiciones los electrodos de Fe, alcanzaron una eficiencia del 53%, muy similares entre ambos electrodos. Sin embargo, al realizar la prueba en un reactor continuo las eficiencias en remoción de DQO se incrementaron a un 57.84%. Al realizar el comparativo con los procesos físico-químicos de $Al_2(SO_4)_3$ y $Fe_2(SO_4)_3$, evaluados por Mireles-Muñoz & Páramo-V, 2017, éstos alcanzaron eficiencias del 56.2% y 77.3% respectivamente, superando al proceso de electrocoagulación; sin embargo estos tratamientos físico-químicos requieren un volumen considerable de productos químicos como sales de Al y Fe, floculante, ácidos y bases para ajuste de pH; lo cual significa elevados costos por tratamiento.

Con base en el comparativo entre el proceso de electrocoagulación con los físico-químicos se puede destacar lo siguiente:

- El tratamiento por electrocoagulación es rápido requiriendo como tiempo máximo 30 minutos.

- Los agentes coagulantes (Fe^{2+} y Al^{3+}) son generados in situ, con la capacidad de remover contaminantes solubles y coloidales. Mientras que en los procesos fisicoquímicos se requieren altas concentraciones en productos químicos.
- Para el caso del proceso con electrocoagulación, solo en el caso de las pruebas con electrodos de Al, se usó al inicio H_2SO_4 (3M) para llevar el pH a 6.
- Posterior al tratamiento con electrocoagulación, el pH final para ambos electrodos es muy cercano a 7, por lo que no requiere un ajuste posterior, mientras que en los procesos físico-químicos fue necesario realizar ajuste en pH, incrementando los costos.
- Al trabajar en un reactor continuo las eficiencias en remoción de DQO, aumentaron debido a que el reactor facilitó la sedimentación y separación de lodo.

Conclusiones generales

Los resultados obtenidos, demostraron que los tratamientos por oxidación avanzada para este tipo de lixiviados, son muy efectivos y es una alternativa atractiva respecto a métodos tradicionales. Esto se debe al menor requerimiento de productos químicos. Además, en cuanto a remoción de Cr_T en todos los casos los procesos de electro-Fenton y electrocoagulación superaron los convencionales, evaluados por Mireles-Muñoz & Páramo-V, 2017. Una opción para incrementar las eficiencias o la remoción de contaminantes remanentes es la combinación con otros métodos, ya que en algunos estudios realizados, estos procesos se combinan con tratamientos como la adsorción, como es el caso de la investigación realizada por San Pedro-Cedillo et al., 2015, quien al trabajar con lixiviado de Mérida, Yucatán, logró eficiencias superiores al 99% en remoción de DQO, nitrógeno total, COT y color con un proceso de Fenton-adsorción. Así estos métodos se pueden considerar como una opción muy eficiente de pretratamiento o un tratamiento unitario, esto dependiendo de las características de los contaminantes presentes en el afluente.

Agradecimientos

Nuestros agradecimientos a la Universidad Tecnológica de León y al Sistema Integral de Aseo Público de León, Guanajuato, por su apoyo y colaboración a lo largo de la realización del presente proyecto.

Referencias

Association, A. P. H., Association, A. W. W., Federation, W. P. C., & Federation, W. E. (1915). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*: American Public Health Association.

Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>

Barrera D. Carlos, E. (2014). *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*.

Daghrir, R., & Drogui, P. (2013). Coupled electrocoagulation-electro-Fenton for efficient domestic wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 11(2), 151-156. doi:10.1007/s10311-012-0390-2

Dimitrijević, S. B., Dimitrijević, S. P., & Vuković, M. D. (2013). *Modern water treatment by electrochemical oxidation-a review*. Paper presented at the 17th International Research/Expert Conference, Istanbul.

Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Association, A. P. H., Greenberg, A. E., Federation, W. P. C., Association, A. W. W., . . . Federation, W. E. (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*: American Public Health Association.

El-Taweel, Y. A., Nassef, E. M., Elkheriany, I., & Sayed, D. (2015). Removal of Cr(VI) ions from waste water by electrocoagulation using iron electrode. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24(2), 183-192. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.05.011>

- Haber, F., & Weiss, J. (1934). The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 147(861), 332-351.
- Li, X., Song, J., Guo, J., Wang, Z., & Feng, Q. (2011). Landfill leachate treatment using electrocoagulation. *Procedia Environmental Sciences*, 10, 1159-1164. doi:<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.185>
- Mahmad, M. K. N., Rozainy, M. A. Z. M. R., Abustan, I., & Baharun, N. (2016). Electrocoagulation Process by Using Aluminium and Stainless Steel Electrodes to Treat Total Chromium, Colour and Turbidity. *Procedia Chemistry*, 19, 681-686. doi:<https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.070>
- Mireles-Muñoz, H. E., & Páramo-V, J. (2017). Tratamiento del lixiviado del antiguo relleno sanitario La Reserva mediante procesos Fenton y fisicoquímico. *Revista de Ingeniería Tecnológica*, 1.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1), 33-50. doi:[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)
- NMX-AA-030-SCFI-2001 Análisis de agua-Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba., (2001). NMX-AA-051-SCFI-2001, Análisis de agua-Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas-Método de prueba., (2001).
- P.V, N., & Gandhimathi, R. (2012). *Trends in Electro-Fenton Process for Water and Wastewater Treatment: An Overview* (Vol. 299).
- Paramo-Vargas, J., Camargo, A. M. E., Gutierrez-Granados, S., Godinez, L. A., & Peralta-Hernandez, J. M. (2015). Applying electro-Fenton process as an alternative to a slaughterhouse effluent treatment. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 754, 80-86. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.002>
- Peralta-Hernández, J., Martínez-Huitile, C. A., Guzmán Mar, J., & Hernández-Ramírez, A. (2009). *Recent Advances in the Application of Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Process for Removal of Synthetic Dyes in Wastewater Treatment* (Vol. 19).
- Ruíz, Á. (2005). La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Lasallista de Investigación*, 2(1), 49-56.
- San Pedro-Cedillo, L., Méndez-Novelo, R. I., Rojas-Valencia, M. N., Barceló-Quintal, M., Castillo-Borges, E. R., Sauri-Riancho, M. R., & Marrufo-Gómez, J. M. (2015). Evaluation of adsorption and Fenton-adsorption processes for landfill leachate treatment. *Revista mexicana de ingeniería química*, 14, 745-755.
- Sharma, S., Ruparelia, J., & Patel, M. L. (2011). *A general review on Advanced Oxidation Processes for waste water treatment*. Paper presented at the Nirma University International Conference, Ahmedabad, Gujarat.
- Silva, T. F. C. V., Fonseca, A., Saraiva, I., Vilar, V. J. P., & Boaventura, R. A. R. (2013). Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photo-Fenton reaction, and further combination with an activated sludge biological process, at pre-industrial scale. *Water Research*, 47(10), 3543-3557. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.008>
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M., Rodrigo, M., & Panizza, M. (2014). *Electrochemical Advanced Oxidation Processes: Today and Tomorrow. A Review* (Vol. 21).
- Umar, M., Aziz, H. A., & Yusoff, M. S. (2010). Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management*, 30(11), 2113-2121.
- Wang, C.-T., Hu, J.-L., Chou, W.-L., & Kuo, Y.-M. (2008). Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 601-606. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.023>