



PROVINCIA DE MISIONES

CONSEJO FEDERAL DE INVERSIONES

MEJORA DEL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DEL RELLENO
SANITARIO ZONA SUR. MISIONES

INFORME FINAL

- OCTUBRE 2019 -

PAGINA INTENCIONALMENTE EN BLANCO

RESUMEN EJECUTIVO

El presente Informe Final compendia las actividades llevadas a cabo en el marco del *Programa de Gestión Integral de Residuos Sólido Urbanos (GIRSU). Mejora del tratamiento de lixiviados del Relleno Sanitario Zona Sur de la provincia de Misiones*, Contrato de Obra Expediente N° 18024 01 01 suscripto entre la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN) de la Universidad Nacional de Misiones (UNaM) y el Consejo Federal de Inversiones (CFI), con área en estudio Relleno Sanitario Zona Sur, Municipio de Fachinal, provincia de Misiones, suscripto con el objetivo de evaluar el mejoramiento del proceso de tratamiento de lixiviados mediante la utilización de la tecnología Fenton.

Durante la ejecución del proyecto se realizó una exhaustiva caracterización de los lixiviados de Piletas 4 y 5 en base a parámetros contemplados en la normativa vigente y se analizó su evolución temporal; se investigó, desarrolló y aplicó la tecnología Fenton a tres escalas: Laboratorio, Piloto y Planta, determinando las condiciones de operación eficientes durante los sucesivos incrementos de escala, realizando un cálculo estimativo del costo de reactivos para su implementación a escala Planta.

Adicionalmente, se elaboró un Manual de operaciones, que forma parte del presente informe, donde se vierte toda la información requerida para la operación de la Planta Móvil mediante proceso Fenton. Esta documentación ha sido apuntalada con la capacitación del personal de organismos de contralor.

Los tratamientos por aplicación de tecnología Fenton permitieron lograr significativas descontaminaciones del efluente, con reducciones medias de 76, 71, 44 y 63% en los parámetros DQO, DBO, N-NH₃ y ABS, respectivamente.

Los tratamientos realizados probaron ser sumamente eficientes para efluentes de naturaleza compleja y refractaria como los lixiviados, constituyendo el primer antecedente a nivel nacional de aplicación de Tecnología Fenton para el tratamiento de lixiviados en escala planta.

PAGINA INTENCIONALMENTE EN BLANCO

ÍNDICE

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	AREA DE ESTUDIO.....	3
II.I.	Macro localización	3
II.II.	Micro localización	3
II.III.	Distribución en planta y puntos de muestreo	4
III.	RELLENO SANITARIO, LIXIVIADOS Y FUNDAMENTOS DE LA TECNOLOGÍA FENTON	6
III.I.	Rellenos Sanitarios.....	6
III.II.	Lixiviados.....	7
III.III.	Proceso Fenton	8
IV.	ESTUDIOS PRELIMINARES. ETAPA I – ESCALA LABORATORIO	10
IV.I.	Caracterización de lixiviados.....	10
	Caracterización completa de efluente no tratado	10
	Caracterización completa de efluente tratado	12
IV.II.	Diseño y realización de los experimentos de laboratorio.....	18
	Protocolo de ensayo.....	18
	Muestras tomadas a largo plazo (24, 48, 72 h). Procedimiento	19
	Ensayos escala laboratorio	20
IV.III.	Aspectos experimentales más relevantes – Escala Laboratorio	49
IV.IV.	Eficiencias globales – Escala Laboratorio.....	52
IV.V.	Conclusiones Etapa I – Escala Laboratorio.....	54
V.	ESTUDIO DE ESCALADO. ETAPA II – ESCALA PILOTO	56
V.I.	Evaluación del escalado. Condiciones de escalabilidad.....	56
V.II.	Realización de ensayos a escala piloto	58
	Protocolo de ensayos escala piloto	58
	Ensayos escala piloto.....	59
V.III.	Aspectos experimentales más relevantes – Escala Piloto	85
V.IV.	Eficiencias globales – Escala Piloto	88
V.V.	Conclusiones Etapa II – Escala Piloto	90
VI.	APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA. ETAPA III – ESCALA PLANTA.....	91
VI.I.	Adecuación de las condiciones de planta	91
VI.II.	Realización de los ensayos de tratamiento en planta móvil.....	93
	Protocolo de ensayos escala planta	94
	Ensayos escala planta	95

VI.III. Elaboración de Manual de Operaciones.....	104
VI.IV. Aspectos experimentales más relevantes – Escala Planta.....	104
VI.V. Eficiencias globales – Escala Planta	106
VI.VI. Conclusiones Etapa III – Escala Planta	107
VII. EVALUACIÓN DE LA TENDENCIA DE LOS LIXIVIADOS	109
VII.I. Evolución temporal de los lixiviados: datos históricos	110
VII.II. Evolución temporal de los lixiviados: datos históricos + datos recientes.....	117
VIII. ANALISIS GENERAL DEL PROCESO	122
VIII.I. Eficiencia del proceso Fenton	122
VIII.II. Costo de tratamiento.....	124
IX. VISITAS ASESORA EXTERNA Y CAPACITACION	127
X. CONCLUSIONES FINALES	132
X.I. Caracterización de lixiviados.....	132
X.II. Etapa I – Escala Laboratorio.....	132
X.III. Etapa II – Escala Piloto	132
X.IV. Etapa III – Escala Planta	133
X.V. Evolución de los lixiviados.....	133
X.VI. Análisis global del proceso.....	133
X.VII. Visitas de la asesora externa y capacitación.....	133
XI. BIBLIOGRAFÍA	135
ANEXO I: COLECCIÓN Y PRESERVACIÓN DE MUESTRAS	XXX
ANEXO II: CARACTERIZACION COMPLETA MUESTRAS LIXIVIADOS PILETA 4 Y PILETA 5	XXX
ANEXO III: RESULTADOS DE TODOS LOS ENSAYOS REALIZADOS. ESCALA LABORATORIO, PILOTO Y PLANTA.....	XXX
ANEXO IV: FOTOGRAFIAS ILUSTRATIVAS DE LOS ENSAYOS	XXX
ANEXO V: MANUAL DE OPERACIONES	XXX

ÍNDICE DE FIGURA

Figura 1: Macro localización.....	3
Figura 2: Micro localización.....	4
Figura 3: Puntos de muestreo.....	5
Figura 4: Esquema relleno sanitario.....	7
Figura 5: Esquema de ensayo. Muestras.....	20
Figura 6: Ensayo Laboratorio 1 - Influencia del peróxido sobre DQO del blanco.....	22
Figura 7: Ensayo Laboratorio 2 - Influencia del inhibidor sobre la DQO generada por H_2O_2	23
Figura 8: Ensayo Laboratorio 3 - Influencia del tiempo sobre el valor de DQO para peróxido + inhibidor.....	24
Figura 9: Ensayo Laboratorio 4 - Influencia del pH en el sobrenadante de lixiviado crudo.....	25
Figura 10: Ensayo Laboratorio 5 - Influencia del inhibidor sobre Efluente + peróxido.....	26
Figura 11: Ensayo Laboratorio 6 - Cinética DQO para tratamiento de efluente.....	27
Figura 12: Ensayo Laboratorio 7 - Influencia de adición de reactivos sobre la DQO del efluente crudo (sin tratamiento).....	28
Figura 13: Ensayo Laboratorio 8 - Cinética DQO para tratamiento del efluente.....	29
Figura 14: Ensayo Laboratorio 9 - Cinética DQO para tratamiento del efluente.....	30
Figura 15: Ensayo Laboratorio 10 - Influencia de la presencia del Fe^{2+} sobre la degradación.....	31
Figura 16: Ensayo Laboratorio 11 - Influencia de la relación $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sobre la degradación.....	32
Figura 17: Ensayo Laboratorio 12: Influencia del pH sobre la degradación.....	33
Figura 18: Ensayo Laboratorio 13: Cinética DQO para tratamiento a pH = 3 (hasta 24 h).....	34
Figura 19: Ensayo Laboratorio 14: Influencia del inhibidor (carbonato) sobre la DQO a 24 h de reacción.....	35
Figura 20: Ensayo Laboratorio 15: Influencia de la adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado.....	36
Figura 21: Ensayo Laboratorio 16: Cinética DQO para tratamiento con adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado (hasta 1 h).....	37
Figura 22: Ensayo Laboratorio 17: Cinética DQO para tratamiento con adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado (hasta 72 h).....	38
Figura 23: Ensayo Laboratorio 18: Cinética DQO para tratamiento de efluente frío (15 °C) (hasta 72h).....	39
Figura 24: Ensayo comparativo de degradación a 72 h en muestras de sobrenadante y homogéneas.....	40
Figura 25: Ensayo comparativo de degradación a las 72 h en muestras de sobrenadante y homogéneas de ensayo con efluente filtrado y edición de peróxido pulsado.....	41
Figura 26: Ensayo Laboratorio 19: Cinética DQO para tratamiento con peróxido 100 vol.....	42
Figura 27: Ensayo Laboratorio 20: Cinética DQO para tratamiento con peróxido 100 vol. Muestras sin inhibidor (carbonato).....	43
Figura 28: Comparativa de degradación a 25 °C, influencia del carbonato.....	44
Figura 29: Ensayo Laboratorio 21: Cinética DQO en ensayo a 40 °C. Muestras con inhibidor (carbonato).....	45
Figura 30: Ensayo Laboratorio 22: Cinética de degradación a 40 °C, efluente sin carbonato.....	46
Figura 31: Comparativa de degradación a 40 °C, a 24 h. Influencia del carbonato.....	47

Figura 32: Comparativo de degradación a 40 °C, a 24 h. Influencia del carbonato en muestras de sobrenadante.....	48
Figura 33: Influencia de la temperatura sobre la degradación de DQO	49
Figura 34: Formación de espuma durante la acidificación y adición del peróxido al lixiviado	50
Figura 35: Inhibición de muestra de corto tiempo (< 3 h) para la determinación de DQO.	51
Figura 36: Variación de la coloración del lixiviado tras aplicación de tecnología Fenton.....	52
Figura 37: Montaje de equipamiento a Escala Piloto	57
Figura 38: Ensayo Piloto 1: Cinética de degradación. Escalado 10 L	61
Figura 39: Ajuste de curva de degradación: $y = e - A * t$. $R^2 > 0,96$	61
Figura 40: Ensayo Piloto 2: Cinética de degradación DQO hasta 48 h de la muestra homogenizada.....	62
Figura 41: Ensayo Piloto 2: Cinética de degradación DQO hasta 48 h de la muestra sobrenadante	63
Figura 42: Ensayo Piloto 2: Comparativa de degradación a 24 h de muestras de sobrenadante y homogenizada	64
Figura 43: Ensayo Piloto 2: Comparativa de degradación a 48 h de muestras de sobrenadante y homogenizada	64
Figura 44: Ensayo Piloto 3 Cinética de degradación con agitación constante	66
Figura 45: Ensayo Piloto 4: Cinética de degradación del sobrenadante separado luego de 1 h de reposo	67
Figura 46: Ensayo Piloto 5: Degradación de lodos separados luego de 1 h de reposo.....	68
Figura 47: Ensayo Piloto 6: Comparativo de degradación a las 24 h con diferentes concentraciones volumétricas (vol.) de H_2O_2	69
Figura 48: Ensayo Piloto 7: Comparativa sobrenadante y muestra homogeneizada	70
Figura 49: Ensayo Piloto 8: Cinética de degradación escalado 100L.....	71
Figura 50: Descripción del proceso de degradación de la DQO	72
Figura 51: Ensayo Piloto 9: Prueba Laboratorio. Influencia del antiespumante en la DQO del efluente.....	73
Figura 52: Ensayo Piloto 10: Comparativo sobrenadante y muestra homogeneizada, con agregado de antiespumante	74
Figura 53: Volumen [ml] de cada ácido (al 10%) requerido por litro de efluente, para llegar a pH = 3. Evolución del pH con la adición de cada ácido	75
Figura 54: Ensayo Piloto 11: Prueba Laboratorio. Influencia del uso de diferentes ácidos en el valor de DQO.....	76
Figura 55: Ensayo Piloto 12: Influencia del uso de ácido fosfórico en la degradación en 24 h.....	77
Figura 56: Ensayo Piloto 13: Comparativo sobrenadante y muestra homogeneizada	78
Figura 57: Volumen [ml] de ácido sulfúrico al 10% por cada litro de efluente para bajar a pH = 3	78
Figura 58: Ensayo Piloto 14: Interacción antiespumante y ácidos	79
Figura 59: Cinética de degradación DQO empleando peróxido de 200 vol.....	80
Figura 60: Evaluación de la eficiencia de tratamiento con diferente muestra inicial del efluente	81
Figura 61: Cinética de degradación DQO en ensayo sin agitación	82
Figura 62: Prueba Laboratorio. Influencia de la relación $[H_2O_2/Fe]$ en la eficiencia del tratamiento, 1 h	84
Figura 63: Prueba Laboratorio. Influencia de la relación $[H_2O_2/Fe]$ en la eficiencia del tratamiento, 24 h	84

Figura 64: Formación de espuma durante la acidificación y adición de peróxido. Escala Piloto.....	86
Figura 65: Reducción del color del lixiviado por tratamiento Fenton a Escala Piloto.....	87
Figura 66: Variación del acidificante. Color ámbar: ácido fosfórico; Color amarillo: ácido sulfúrico.....	87
Figura 67: Planta móvil.....	92
Figura 68: Planta móvil.....	92
Figura 69: Recintos de reacción y sedimentación. Planta móvil	93
Figura 70: Sistema de purga de lodos de fondo. Recinto de reacción	93
Figura 71: Ensayo Planta 1: Prueba Laboratorio. Influencia del grado de pureza del Sulfato Ferroso.....	96
Figura 72: Ensayo Planta 2 - Cinética de degradación DQO por Proceso Fenton hasta 48 h.....	97
Figura 73: Ensayo Planta 3 - Cinética de degradación DQO por Proceso Fenton hasta 48 h. Evaluación Repetibilidad del proceso	98
Figura 74: Ensayo Planta 4.Prueba Laboratorio: Incremento de la concentración de reactivos de grado industrial.....	99
Figura 75: Ensayo Planta 5 - Acoplamiento con el sistema biológico de tratamiento. Peróxido 0,2 M.....	101
Figura 76: Ensayo Planta 6 - Acoplamiento con el sistema biológico de tratamiento. Peróxido 0,4 M.....	102
Figura 77: Ensayo Planta 7 – Tratamiento con volumen de reactor optimizado.....	103
Figura 78: Fotografía Planta Móvil.....	105
Figura 79: Imágenes de lotes en tratamiento en la planta móvil	106
Figura 80: Tendencia temporal celda 5	111
Figura 81: Tendencia temporal-relación DBO/DQO celda 5	111
Figura 82: Tendencia temporal celda 12	112
Figura 83: Tendencia temporal-relación DBO/DQO celda 12	112
Figura 84: Tendencia temporal pileta 1	113
Figura 85: Tendencia temporal-relación DBO/DQO pileta 1	114
Figura 86: Tendencia temporal pileta 2	114
Figura 87: Tendencia temporal-relación DBO/DQO pileta 2	115
Figura 88: Tendencia temporal pileta 6	116
Figura 89: Tendencia temporal-relación DBO/DQO pileta 6	116
Figura 90: Comparativo de promedio de parámetros. Datos históricos vs. Datos recientes....	118
Figura 91: Evolución temporal de parámetros.	120
Figura 92: Evolución temporal relación DBO/DQO.	120
Figura 93. Evidencia del cambio del color del lixiviado post tratamiento por tecnología Fenton.....	123
Figura 94. Comparativa condiciones óptimas en cada escala.	124
Figura 95: De izquierda a derecha: Ing. Fernando Monzón (Representante Subsecretaría de Obras y Servicios Públicos de la Provincia de Misiones), Dra. Marta I. Litter (Asesora externa del proyecto) e Ing. Gustavo Escalada (Jefe del Relleno Sanitario Zona Sur, AESA Misiones).	127
Figura 96: De izquierda a derecha: Dra. María Laura Vera (Co-Directora del proyecto), Ing. Fernando Monzón (Representante Subsecretaría de Obras y Servicios Públicos de la Provincia de Misiones), Dra. Marta I. Litter (Asesora externa del proyecto), Dr. Hernán D. Traid (Director del proyecto) e Ing. Gustavo Escalada (Jefe del Relleno Sanitario Zona Sur, AESA Misiones).....	128

Figura 97: Curso de capacitación en Tecnologías Avanzadas de Oxidación dictado por la Dra. Litter. Misiones, octubre de 2019	130
--	-----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Caracterización de muestras 1 a 5, de pileta 4 y pileta 5.	10
Tabla 2: Cálculo DBO/DQO de muestras 1 a 5, de pileta 4 y pileta 5.	11
Tabla 3: Caracterización de muestras: muestra 3 (no tratada) y muestra 6 (tratada).....	12
Tabla 4: Caracterización de muestras: muestra 4 (no tratada) y muestra 7 (tratada).....	13
Tabla 5: Caracterización de muestras: muestra 4 (no tratada) y muestra 8 (tratada y neutralizada)	14
Tabla 6: Caracterización de muestras: muestra 5 (no tratada) y muestra 9 (tratada).....	15
Tabla 7: Caracterización de muestras: muestra 5 (no tratada) y muestra 10 (tratada y neutralizada)	16
Tabla 8: Ensayo Laboratorio 1 - Influencia del peróxido sobre DQO aparente del blanco	21
Tabla 9: Ensayo Laboratorio 2 - Influencia del Inhibidor sobre la DQO generada por H_2O_2	22
Tabla 10: Ensayo Laboratorio 3 - Influencia del tiempo sobre el valor de DQO para peróxido + inhibidor	23
Tabla 11: Ensayo Laboratorio 4 - Influencia del pH en el sobrenadante de lixiviado crudo.....	24
Tabla 12: Ensayo Laboratorio 5 - Influencia del inhibidor sobre Efluente + peróxido	25
Tabla 13: Ensayo Laboratorio 6 - Cinética DQO para tratamiento de efluente.....	26
Tabla 14: Ensayo Laboratorio 7 - Influencia de adición de reactivos sobre la DQO del efluente crudo (sin tratamiento)	27
Tabla 15: Ensayo Laboratorio 8 - Cinética DQO para tratamiento del efluente.....	28
Tabla 16: Ensayo Laboratorio 9 - Cinética DQO para tratamiento del efluente.....	29
Tabla 17: Ensayo Laboratorio 10 - Influencia de la presencia del Fe^{2+} sobre la degradación	30
Tabla 18: Ensayo Laboratorio 11 - Influencia de la relación $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sobre la degradación	31
Tabla 19: Ensayo Laboratorio 12: Influencia del pH sobre la degradación.....	32
Tabla 20: Ensayo Laboratorio 13: Cinética DQO para tratamiento a pH = 3 (hasta 24 h)	33
Tabla 21: Ensayo Laboratorio 14: Influencia del inhibidor (carbonato) sobre la DQO a 24 h de reacción.....	34
Tabla 22: Ensayo Laboratorio 15: Influencia de la adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado.....	36
Tabla 23: Ensayo Laboratorio 16: Cinética DQO para tratamiento con adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado (hasta 1 h).....	37
Tabla 24: Ensayo Laboratorio 17: Cinética DQO para tratamiento con adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado (hasta 72 h).....	38
Tabla 25: Ensayo Laboratorio 18: Cinética DQO para tratamiento de efluente frío (15 °C) (hasta 72h).....	39
Tabla 26: Ensayo comparativo de degradación a 72 h en muestras de sobrenadante y homogéneas	39
Tabla 27: Ensayo comparativo de degradación a las 72 h en muestras de sobrenadante y homogéneas de ensayo con efluente filtrado y edición de peróxido pulsado.....	40
Tabla 28: Ensayo Laboratorio 19: Cinética DQO para tratamiento con peróxido 100 vol. Muestras con inhibidor (carbonato)	41
Tabla 29: Ensayo Laboratorio 20: Cinética DQO para tratamiento con peróxido 100 vol. Muestras sin inhibidor (carbonato)	42
Tabla 30: Comparativa de degradación a 25°C, influencia del carbonato.....	43

Tabla 31: Ensayo Laboratorio 21: Cinética DQO en ensayo a 40 °C. Muestras con inhibidor (carbonato)	44
Tabla 32: Ensayo Laboratorio 22: Cinética DQO en ensayo a 40 °C. Muestras sin inhibidor (carbonato)	45
Tabla 33: Comparativa de degradación a 40 °C, a 24 h. Influencia del carbonato.....	46
Tabla 34: Comparativo de degradación a 40 °C, a 24 h. Influencia del carbonato en muestras de sobrenadante.....	47
Tabla 35: Influencia de la temperatura sobre la degradación de DQO.....	48
Tabla 36: Reactivos empleados en Escala Laboratorio	49
Tabla 37: Resumen de resultados de la Etapa I – Escala Laboratorio.....	53
Tabla 38: Ensayo Piloto 1: Cinética de degradación. Pre-escalado 10 L.....	60
Tabla 39: Ensayo Piloto 2: Cinética de degradación DQO hasta 48 h de la muestra homogenizada.....	62
Tabla 40: Ensayo Piloto 2: Cinética de degradación DQO hasta 48 h de la muestra sobrenadante	63
Tabla 41: Ensayo Piloto 2: Comparativa de degradación a 24 h en muestras de sobrenadante y homogenizada	63
Tabla 42: Ensayo Piloto 2: Comparativa de degradación a 48 h de muestras de sobrenadante y homogenizada	64
Tabla 43: Ensayo Piloto 3 Cinética de degradación con agitación constante.....	65
Tabla 44: Ensayo Piloto 4: Cinética de degradación del sobrenadante separado luego de 1 h de reposo	66
Tabla 45: Ensayo Piloto 5: Degradación de lodos separados luego de 1 h de reposo.....	67
Tabla 46: Ensayo Piloto 6: Comparativo de degradación a las 24 h con diferentes concentraciones volumétricas (vol.) de H ₂ O ₂	69
Tabla 47: Ensayo Piloto 7: Comparativa sobrenadante y muestra homogeneizada.....	70
Tabla 48: Ensayo Piloto 8: Cinética de degradación escalado 100 L.....	71
Tabla 49: Ensayo Piloto 9: Prueba Laboratorio. Influencia del antiespumante en la DQO del efluente.....	73
Tabla 50: Ensayo Piloto 10: Comparativo sobrenadante y muestra homogeneizada, con agregado de antiespumante.....	74
Tabla 51: Ensayo Piloto 11: Prueba Laboratorio. Influencia del uso de diferentes ácidos en el valor de DQO.....	75
Tabla 52: Ensayo Piloto 12: Influencia del uso de ácido fosfórico en la degradación en 24 h.....	76
Tabla 53: Ensayo Piloto 13: Comparativo sobrenadante y muestra homogeneizada.....	77
Tabla 54: Ensayo Piloto 14: Interacción antiespumante y ácidos	79
Tabla 55: Cinética de degradación DQO empleando peróxido de 200 vol.....	80
Tabla 56: Evaluación de la eficiencia de tratamiento con diferente muestra inicial del efluente	81
Tabla 57: Cinética de degradación DQO en ensayo sin agitación	82
Tabla 58: Prueba Laboratorio. Influencia de la relación [H ₂ O ₂ /Fe] en la eficiencia del tratamiento	83
Tabla 59: Reactivos empleados en Escala Piloto	85
Tabla 60: Resumen de resultados de la Etapa II – Escala Piloto.....	88
Tabla 61: Prueba Laboratorio. Influencia del grado de pureza del Sulfato Ferroso.....	96
Tabla 62: Cinética de degradación DQO por Proceso Fenton hasta 48 h.....	97
Tabla 63: Cinética de degradación DQO por Proceso Fenton hasta 48 h. Evaluación Repetibilidad del Proceso.....	98

Tabla 64. Prueba Laboratorio. Incremento de la concentración de reactivos de grado industrial.....	99
Tabla 65. Acoplamiento con el sistema biológico de tratamiento. Peróxido 0,2 M	100
Tabla 66. Acoplamiento con el sistema biológico de tratamiento. Peróxido 0,4 M	102
Tabla 67. Tratamiento con volumen de reactor optimizado	103
Tabla 68. Reactivos empleados en Escala Planta	104
Tabla 69. Resumen de resultados de la Etapa III – Escala Planta.....	106
Tabla 70: Valores de referencia celda 4	110
Tabla 71: Valores de referencia celda 5	110
Tabla 72: Valores de referencia celda 12	111
Tabla 73: Valores de referencia pileta 1	113
Tabla 74: Valores de referencia pileta 2	113
Tabla 75: Valores de referencia pileta 6	115
Tabla 76: Valores datos recientes Pileta 4.....	117
Tabla 77: Valores datos históricos Pileta 5.....	117
Tabla 78: Valores datos reciente Pileta 5	118
Tabla 79: Eficiencia global del Proceso Fenton. Parámetros: DQO, DBO, N-NH ₃ , Mn, Fe, ABS. Promedio de la totalidad de los ensayos realizados, incluyendo las tres etapas (escalas)	122
Tabla 80: Concentración de Fe soluble. Lixiviado tratado pH 3, lixiviado tratado pH 6.	123
Tabla 81: Costo de reactivos por m ³ de efluente tratado. Ejecución proyecto.....	125
Tabla 82: Costo de reactivos por m ³ de efluente tratado. Adquisición a gran escala, mejor proveedor.....	125

I. INTRODUCCIÓN

El presente Informe Final compendia las actividades llevadas a cabo en el marco del ***Programa de Gestión Integral de Residuos Sólido Urbanos (GIRSU). Mejora del tratamiento de lixiviados del Relleno Sanitario Zona Sur de la provincia de Misiones***, Contrato de Obra Expediente N° 18024 01 01 suscripto entre la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN) de la Universidad Nacional de Misiones (UNaM) y el Consejo Federal de Inversiones (CFI), con **área en estudio** Relleno Sanitario Zona Sur, Municipio de Fachinal, provincia de Misiones, estableciendo objetivos que permiten evaluar el mejoramiento del proceso de tratamiento de lixiviados mediante la utilización de la tecnología Fenton

El **alcance** del proyecto comprende la caracterización de los lixiviados generados en el Relleno Sanitario Zona Sur de la provincia de Misiones; el análisis de la evolución temporal de las características fisicoquímicas de los lixiviados, en base a la información disponible en el organismo de contralor de la concesión; las etapas de investigación, desarrollo y aplicación de la tecnología Fenton para el tratamiento de los lixiviados en tres escalas: Laboratorio, Piloto y Planta, determinando las condiciones de operación eficientes durante los sucesivos incrementos de escala; elaboración de informes al final de cada etapa, consignando eficiencias de tratamiento y condiciones operativas; elaboración de un manual con información suficiente para operar la planta móvil mediante tecnología Fenton y capacitación del personal de organismos de contralor.

Los **objetivos** específicos que permitieron dar cuenta del alcance del proyecto fueron cuatro:

- Caracterizar los lixiviados generados en el Relleno Sanitario Zona Sur de la provincia de Misiones.
- Evaluar la evolución temporal de las características fisicoquímicas de los lixiviados en cuestión.
- Aplicar el proceso Fenton como Tecnologías Avanzadas de Oxidación para el tratamiento de los lixiviados a escala laboratorio y piloto.
- Implementar el proceso Fenton a una escala mayor (en planta), empleando la infraestructura de la planta móvil fisicoquímica preexistente en el Relleno Sanitario Zona Sur.

Conforme avanzaron las actividades del proyecto se elaboraron informes de avance parciales. El primer informe incluyó el relevamiento y análisis de datos, que permitió la caracterización y evolución temporal para los lixiviados generados, ensayos a escala laboratorio que permitieron establecer el punto de partida para la evaluación

de la factibilidad de incorporación de la tecnología Fenton al actual sistema de tratamiento.

En el segundo informe se presentaron y discutieron los ensayos correspondientes a la ejecución completa de las etapas a escala laboratorio y escala piloto, los avances en la escala planta y actualizaciones respecto de la caracterización y evolución de lixiviados.

Finalmente, en el presente Informe Final se presentan todos los resultados logrados durante la ejecución del proyecto, incluyendo las caracterizaciones de los lixiviados y el análisis de su evolución temporal, las diferentes instancias de desarrollo (laboratorio, piloto y planta) que permitieron concretar exitosamente la aplicación del proceso Fenton a escala planta para el tratamiento de los lixiviados, presentado un análisis conjunto de los resultados y un manual de operaciones de la planta móvil.

La naturaleza de los aspectos abordados en el presente documento¹ y la profundidad del tratamiento de los mismos determina que, para una provechosa y acabada comprensión del texto, el lector deberá disponer de rudimentos de química e ingeniería de procesos y ambiental; sin embargo, la carencia de tales conocimientos básicos no limita la comprensión global de lo expuesto.

¹ Efluentes, lixiviados, procesos industriales, análisis de variables de procesos y operativas, cinéticas de degradación, muestreo, parámetros de calidad de agua, escalado y acoplamiento de procesos de tratamiento de efluente, entre otros

II. AREA DE ESTUDIO

La provincia de Misiones cuenta desde el año 2001 con un sistema de Rellenos Sanitarios para la gestión de sus Residuos Sólidos Domiciliarios en el marco de la Gestión Integrada de los Residuos Sólidos Urbanos (GIRSU) de la provincia. El servicio concesionado fue diseñado originalmente para la ciudad de Posadas y siete municipios adicionales; posteriormente, a solicitud de los demás municipios, el servicio se extendió a toda la provincia, con la incorporación en 2006 de un nuevo Relleno Sanitario en la Zona Norte.

II.I. Macro localización

El Relleno Sanitario Zona Sur está ubicado en la provincia de Misiones, noreste de la República Argentina, ubicada en el extremo sur del continente americano. Argentina es el octavo país más grande del mundo, tiene una superficie de 3.769 millones de km² y sus habitantes suman más de 43 millones.

La provincia de Misiones tiene una superficie de 29.801 km² y una población con un crecimiento intercensal 2001-2010 del 14% y un estimado al 2019 de 1.266.737 habitantes, cada uno de los cuales genera residuos sólidos que se integran a la Gestión Integral de Residuos Sólido Urbanos (GIRSU) de la provincia a una tasa promedio de 0,6 kg/habitante.



Figura 1: Macro localización.

II.II. Micro localización

El Relleno Sanitario en estudio se encuentra en el municipio de Fachinal perteneciente al departamento Capital, que atiende a la Zona Sur de la provincia de

Misiones. Se encuentra ubicado sobre la ruta provincial N° 205, km 2. El predio cuenta con un total de 100 ha, propiedad de la provincia, de las cuales actualmente son utilizadas 21 ha.

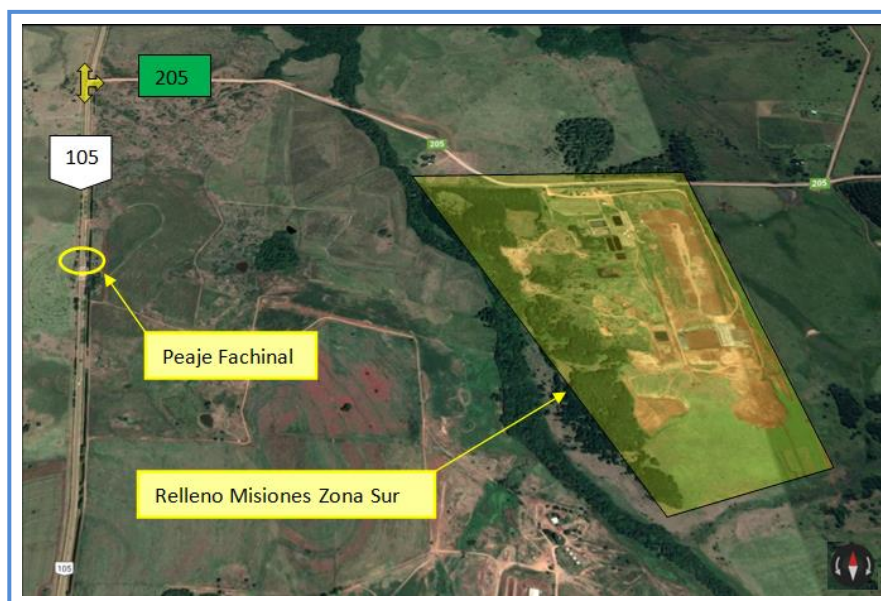


Figura 2: Micro localización

II.III. Distribución en planta y puntos de muestreo

Hasta el día de la fecha el Relleno Sanitario Zona Sur tiene construidas 12 celdas de disposición final de RSU, que incluyen un sistema de captación de los lixiviados generados durante la degradación de los RSU, que son canalizados y colectados en piletas de acopio a partir de las cuales se alimenta el sistema de tratamiento. Actualmente hay seis piletas, donde se colecta el lixiviado para ser procesado según las capacidades de procesamiento de la planta de tratamiento, permitiendo su gestión como sistema de ecualización, ante variaciones durante los periodos de lluvia, evitando picos de caudal o carga contaminante.

Los lixiviados colectados pueden clasificarse según el tiempo de operación de la celda del relleno sanitario de la cual provengan. Tanto el lixiviado proveniente de las celdas como el contenido en las piletas deben ser evaluados individualmente ya que sus características fisicoquímicas pueden variar significativamente en un tiempo relativamente corto.

Conforme a esto, se analizaron los datos de caracterizaciones realizadas a los lixiviados de las piletas 1 (P1), pileta 2 (P2), pileta 3 (P3), pileta 4 (P4), pileta 5 (P5) y pileta 6 (P6). Estas piletas son cavidades impermeabilizadas que, en operación, conforman volúmenes de ecualización que permiten el manejo de los lixiviados, orientado a su tratamiento mediante métodos convencionales. Se destaca que P1, P2,

P3 y P6 son piletas abiertas, sin cobertura superior y las P4 y P5 poseen un cerramiento polimérico superior, es decir, están “cerradas” y no interactúan con lixiviados frascos, ni agua de lluvia y no poseen sistema de mezcla.

Además, se recopilaron datos de los lixiviados denominados frescos, provenientes de las celda 4 y celda 5 (actualmente en proceso de recarga) y de la celda 12 (en reciente operación de carga). La planta de tratamiento de lixiviados se encuentra representada por el punto (L) en la Figura 3. El análisis de la evolución temporal de los puntos mencionados consta en el apartado 109VII

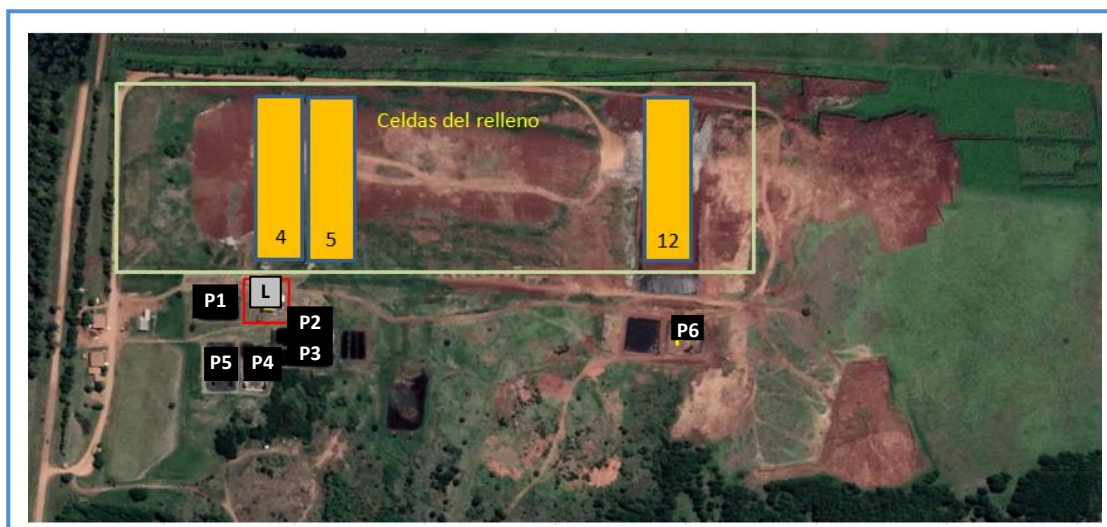


Figura 3: Puntos de muestreo

III. RELLENO SANITARIO, LIXIVIADOS Y FUNDAMENTOS DE LA TECNOLOGÍA FENTON

En este apartado se presentan aspectos generales, el marco conceptual de los conceptos de relleno sanitario, de lixiviados, de la tecnología Fenton y, de manera sintética, la aplicación de la tecnología Fenton al tratamiento de lixiviados.

III.I. Rellenos Sanitarios

Los rellenos sanitarios son sitios de disposición final de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) que utilizan principios de ingeniería para confinar los residuos minimizando los riesgos a la salud y al ambiente. Constituyen una instalación diseñada y operada como una obra de saneamiento básico, que cuenta con elementos de control lo suficientemente seguros y cuyo éxito radica en la adecuada selección del sitio, en su diseño y en su óptima operación y control.

Los rellenos sanitarios se estructuran en recintos denominados “celdas” que, constructivamente, además de una barrera natural suficiente de suelo compactado, cuentan con una serie de capas impermeabilizantes sintéticas (por ejemplo, geobentonita y membranas de polietileno de alta densidad) sobre las cuales se dispone material drenante y un sistema de tuberías de captación de los líquidos lixiviados. Sobre esta estructura se van vertiendo y compactando diariamente los RSU.

Los lixiviados constituyen los efluentes líquidos de un relleno sanitario y son el producto de la descomposición de los residuos y de la percolación de líquido a través de la masa de residuos. En los rellenos sanitarios los lixiviados son colectados y deben ser tratados previamente a su vertido a un curso receptor.

Adicionalmente, los rellenos sanitarios cuentan con sistemas de captación, venteo y tratamiento de los gases que emanan como producto de la descomposición anaeróbica de los residuos.

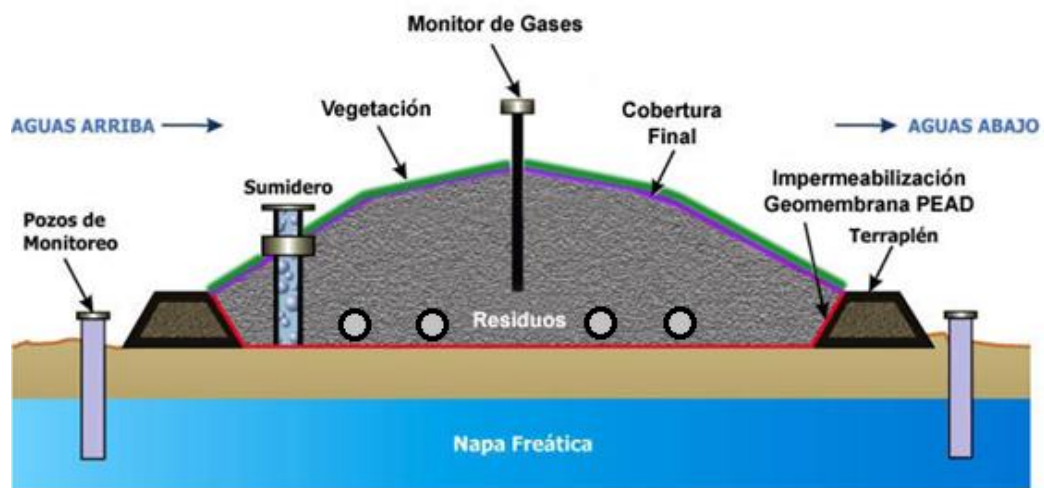


Figura 4: Esquema relleno sanitario

III.II. Lixiviados

Los lixiviados son los efluentes líquidos de los rellenos sanitarios de disposición final de los RSU y se hallan entre los efluentes residuales más complejos y de difícil tratamiento. Su generación ocurre en al menos cuatro fases de descomposición de los residuos: aerobia inicial, ácida anaerobia, metanogénica inicial y metanogénica estable; sin embargo, diversos factores en el relleno sanitario, como la composición de los RSU (dependiente a su vez de hábitos alimenticios, situación socio-económica de la población, etc.), condiciones climáticas (precipitación, infiltración, etc.) y la forma de operación (recirculación de los lixiviados, implementación de procesos de aireación, cobertura de celdas, etc.), pueden tener efecto sobre las tasas y el tiempo de degradación de los RSU y consecuentemente sobre la generación y características de los lixiviados.

De acuerdo con diversos autores, los lixiviados que se generan durante la degradación de los RSU se pueden clasificar según el tiempo de operación de la celda del relleno sanitario de la cual provengan, en tres grupos: jóvenes (<5 años), intermedios (5-10 años) y maduros (>10 años). En general, el grado de biodegradabilidad de los lixiviados disminuye con su edad, siendo más biodegradables los jóvenes y menos los maduros. Por lo tanto, el lixiviado proveniente de cada celda y de cada relleno sanitario debe ser evaluado individualmente y sometido a pruebas de tratabilidad para encontrar el sistema de tratamiento adecuado para su manejo.

No hay disponible una tecnología que resuelva la totalidad del problema. Esto implica la necesidad de estudios específicos para cada tratamiento que se pretenda aplicar, a escala laboratorio en primera instancia, que permitan el conocimiento de qué variables influyen y de qué modo lo hacen, para controlar los procesos, haciéndolos

versátiles, adaptables a cada situación particular y, por sobre todas las cosas, propendiendo a un incremento en la escala de tratamiento, desde escala laboratorio a escala piloto y luego a escala planta, lo que constituye la aplicación concreta de tecnología, la transferencia del conocimiento y la resolución de problemas ambientales reales y concretos, considerando que una mejor calidad de vertido de los efluentes se traduce en preservación de los arroyos que ofician de cursos receptores y finalmente, en el marco del presente proyecto, de la calidad ambiental de Misiones.

III.III. Proceso Fenton

El proceso Fenton forma parte de lo que se conoce como Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs), que son procesos físico químicos basados en la generación de radicales muy oxidantes, principalmente el radical hidroxilo **HO•**, que provocan cambios profundos en la estructura de los contaminantes orgánicos e inorgánicos, transformándolos en especies no tóxicas o menos tóxicas, más simples y más biodegradables que no transfieren contaminantes a otra fase y permiten el tratamiento de especies refractarias difíciles de tratar por métodos convencionales.

El proceso Fenton consiste en la adición, al efluente a tratar, de una sal ferrosa (Fe^{2+}) y de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a pH ácido para promover la generación de radicales libres que transformen los contaminantes. El H_2O_2 se activa con Fe^{2+} para generar los radicales, según:



A $\text{pH} < 3$, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe^{3+} descompone H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena, volviendo a generar Fe^{2+} que queda disponible nuevamente para la generación de más radicales.

La aparente sencillez del proceso, basada en la adición de reactivos al efluente a tratar, no debe ser extrapolada a la operación. El análisis de la influencia de variables y arribar a un análisis global y orgánico de los resultados reviste gran complejidad y resultan indispensables para la comprensión del proceso y, consecuentemente para su acabada y responsable aplicación.

Las principales variables del proceso a definir y optimizar para cada escala son:

- **[H_2O_2]**: concentración de peróxido
- **[H_2O_2]/[Fe^{2+}]**: relación entre concentración de peróxido y sal de hierro
- **pH**: potencial de H (parámetro crítico para la eficiencia de procesos químicos)
- **Acidificante**: naturaleza, concentración y volumen necesario
- **T**: temperatura
- **Agitación**: tipo, necesidad y tiempo
- **Tiempo** de reacción.

Adicionalmente, la aplicación de la tecnología debe contemplar cual es el efluente a tratar, en este caso, lixiviados que presenta gran variabilidad. Resultado de la conjunción de ambas cuestiones complejas, el proceso propuesto y las características del lixiviado, es menester la realización de estudios específicos, minuciosos, que permitan determinar las condiciones óptimas de tratamiento del par Fenton-Lixiviado.

IV. ESTUDIOS PRELIMINARES. ETAPA I – ESCALA LABORATORIO

IV.I. Caracterización de lixiviados

Conocer las características del lixiviado permite definir estrategias de gestión y definir la tecnología más adecuada para su tratamiento y establecer variables operacionales del proceso. Así mismo, es indispensable para conocer cómo afecta el tratamiento a cada uno de los parámetros del lixiviado y si reduce o no la contaminación. En este sentido se realizaron un total de **10 caracterizaciones** completas sobre muestras de lixiviados provenientes de la pileta 4 (P4) y la pileta 5 (P5), de las cuales 5 corresponden al *lixiviado no tratado* (Muestras 1 a 5) y 5 al *lixiviado tratado* por la tecnología Fenton (Muestras 6 a 10) según las **condiciones definidas para la Etapa II – Escala Piloto**². Para muestreos y determinación de parámetros se utilizó el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (ver Anexo I). En el Anexo II se presentan los protocolos de las 10 caracterizaciones realizadas.

Caracterización completa de efluente no tratado

Inicialmente se realizaron 5 caracterizaciones completas del efluente a tratar, para determinar características fisicoquímicas y microbiológicas de P4 y P5 y el grado de similitud en ellas.

Tabla 1: Caracterización de muestras 1 a 5, de pileta 4 y pileta 5.

		<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>	<i>Muestra 3</i>	<i>Muestra 4</i>	<i>Muestra 5</i>
<i>Parámetro</i>	<i>Unidad</i>	<i>P5</i>	<i>P4</i>	<i>P5</i>	<i>P5</i>	<i>P4 Biol</i> ³
pH	UpH	8,4	8,4	8,5	8,4	7,7
Sol. Sedim. 120'	ml/l	ND	ND	ND	0,2	ND
DBO ₅ total	mgO ₂ /l	75	98	68	72	60
DQO	mgO ₂ /l	2640	3900	2930	2820	3275
Alcalinidad Total	mgCaCO ₃ /l	6490	6930	7040	6600	8,25
Hierro soluble	mg/l	18	16	15	48,3	31
Manganeso	mg/l	2,5	6,3	3	2,77	6,31
Amoniaco (NH ₄ ⁺)	mgN/l	1030	520	610	640	50,2
Nitratos (NO ₃ ⁻)	mgN/l	44,3	39,9	35,4	84,2	100
SSEE	mg/l	<30	<30	<30	<30	<30
Sulfuros	mg/l	0,4	0,5	0,5	0,5	0,3
ABS	mg/l	7,7	4,3	7,4	2,88	1,8

² Condiciones óptimas de tratamiento definida en Etapa II – Escala Piloto: [H₂O₂] = 0,2 M; [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 50; pH = 3 UpH; Acidificante: ácido sulfúrico; T = 25 °C; Agitación = sí; Antiespumante = sí. Para más detalles referirse a apartado V. ESTUDIO DE ESCALADO. ETAPA II – ESCALA PILOTO

³ P4 Biol: corresponde a una muestra que procede de Pileta 4 y pasó por la planta de tratamiento biológico.

Sust. Fenólicas	mg/l	0,63	ND	ND	ND	ND
Coliformes Tot.	NMP/100ml	240	240	210	210	Ausencia
Coliformes Fec.	NMP/100ml	9	43	7	93	Ausencia
Arsénico (As)	mg/l	<0,010	0,013	0,014	0,01	0,01
Bario (Ba)	mg/l	3,2	2,43	1,488	1,24	1,468
Cadmio (Cd)	mg/l	0,1	0,012	0,015	0,012	0,014
Cobre (Cu)	mg/l	0,2	0,039	0,038	0,040	0,025
Cromo (Cr)	mg/l	0,070	0,884	0,470	0,604	0,800
Mercurio (Hg)	mg/l	0,008	0,002	<0,0006	ND	ND
Níquel (Ni)	mg/l	0,170	0,244	0,250	0,256	0,176
Plata (Ag)	mg/l	ND	ND	0,012	ND	0,022
Plomo (Pb)	mg/l	0,050	0,032	0,025	0,025	0,020
Selenio (Se)	mg/l	<0,010	ND	ND	ND	ND
Zinc (Zn)	mg/l	1,2	0,364	0,320	0,380	0,620

Las muestras 1 a 4 presentan cierta similitud en los valores, con valores de DBO por debajo de los 100 mg/l, elevados valores de DQO entre 2640 y 3900 mg/l y valores de Amoniacó (NH_4^+) entre los 500 y los 1000 mg/l. Por otra parte, la muestras 5 (P4 Biol) proveniente de la pileta 4 post-biológico, presenta valores de DQO y DBO en el mismo orden pero tiene valor de NH_4^+ más bajos (50 mg/l).

En relación a metales y metaloides se puede observar que existe similitud entre las muestras 2 a 5, con la mayor variabilidad dada para el parámetro Cromo (Cr) con valores entre aproximadamente 0,4 y 0,9 mg/l. Por otra parte, la muestra 1 presentó niveles diferentes de estos parámetros, en algunos casos por debajo y en otros por arriba de aquellos determinados en las muestras 2 a 5. Esta variabilidad puede ser atribuida a la estanqueidad de las piletas, ya que las mismas se encuentran impermeabilizadas, no interactúan con lixiviados frascos ni agua de lluvia y no poseen sistema de mezcla.

Tabla 2: Cálculo DBO/DQO de muestras 1 a 5, de pileta 4 y pileta 5.

		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
Parámetro	Unidad	P5	P4	P5	P5	P4 Biol
DBO/ DQO	%	2,84	2,51	2,32	2,55	1,83

En general, se destaca la baja biodegradabilidad (DBO/DQO) del lixiviado (propia de lixiviados maduros) en todos los casos por debajo del 3%, lo que sumado a la concentración de NH_4^+ y la presencia y variabilidad de carga contaminante, amerita la aplicación de tecnologías más allá del tratamiento biológico convencional, como ser la tecnología Fenton.

- Existe similitud global en las características del lixiviado de las piletas P4 y P5. Esto determina que el tratamiento aplicado a un lixiviado podría ser equivalente para el otro. Por esta razón, en general se emplearon los lixiviados de P5 para el desarrollo de las 3 etapas (laboratorio, piloto y planta), con algunos ensayos de referencia con lixiviados de P4.
- La baja biodegradabilidad, presencia de N-NH_3 y elevada variabilidad en los parámetros de los lixiviados acumulados en piletas 4 y 5 instan a la utilización de tecnologías no convencionales, como la tecnología Fenton.

Caracterización completa de efluente tratado

La elección de parámetros globales para el seguimiento de la descontaminación de efluentes, como la DQO, es necesaria y provechosa en términos prácticos ya que permiten definir el grado de tratamiento alcanzado mediante un parámetro único, determinable en plazos razonables (2 h). Sin embargo, se realizó en paralelo una caracterización profunda de las condiciones del efluente, antes y después de su tratamiento, para conocer el grado de remoción específico de cada contaminante.

En este sentido, los lixiviados provenientes de P4 y P5 (cuyas caracterizaciones constan en Tabla 1, muestras 1 a 5) fueron tratados por Tecnología Fenton⁴ y luego caracterizados. Se compara a continuación las características completas de los lixiviados de P4 y P5, antes y después del tratamiento, para evaluar de forma pormenorizada la descontaminación lograda.

- La Muestra 3 (M3) proveniente de P5, fue tratada por Fenton y se realizó su caracterización completa (Muestra 6).

Tabla 3: Caracterización de muestras: muestra 3 (no tratada) y muestra 6 (tratada)

Nombre muestra		Muestra 3	Muestra 6	Variación
Parámetro	Unidad	P5	M3 Tratada	
pH	UpH	8,5	2,4	Reducción
Sol. Sedim. 120'	ml/l	ND	ND	Ausencia
DBO₅ total	mgO₂/l	68	6	-91%
DQO	mgO₂/l	2930	615	-79%
Alcalinidad Total	mgCaCO₃/l	7040	--	ND
Hierro soluble	mg/l	15	166	10
Manganeso	mg/l	3	4,8	60%

⁴ Condiciones óptimas de tratamiento definida en Etapa II – Escala Piloto: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Acidificante: ácido sulfúrico; T = 25 °C; Agitación = sí; Antiespumante = sí. Para más detalles referirse a apartado V. ESTUDIO DE ESCALADO. ETAPA II – ESCALA PILOTO

Amoniaco (NH ₄ ⁺)	mgN/l	610	340	-44%
Nitratos (NO ₃ ⁻)	mgN/l	35,4	13,3	-62%
SSEE	mg/l	<30	ND	Eliminación
Sulfuros	mg/l	0,5	ND	Eliminación
ABS	mg/l	7,4	0,52	-93%
Sust. Fenólicas	mg/l	ND	ND	Ausencia
Coliformes Tot.	NMP/100ml	210	9	-96%
Coliformes Fec.	NMP/100ml	7	<2	Reducción
Arsénico (As)	mg/l	0,014	ND	Eliminación
Bario (Ba)	mg/l	1,488	0,444	-70%
Cadmio (Cd)	mg/l	0,015	0,012	-20%
Cobre (Cu)	mg/l	0,038	0,031	-18%
Cromo (Cr)	mg/l	0,470	0,692	47%
Mercurio (Hg)	mg/l	<0,0006	<0,0006	Sin variación
Níquel (Ni)	mg/l	0,250	0,280	12%
Plata (Ag)	mg/l	0,012	ND	Eliminación
Plomo (Pb)	mg/l	0,025	<0,01	Reducción*
Selenio (Se)	mg/l	ND	ND	Sin variación
Zinc (Zn)	mg/l	0,320	0,344	8%

En la columna de la derecha se pueden apreciar las variaciones de los parámetros, mostrando una reducción general de la contaminación, con reducciones del 91%, 79% y 44% para los parámetros DBO, DQO, NH₄⁺ respectivamente. Además se destaca la eliminación de los contaminantes sulfuros, grasas y aceites y una casi completa eliminación de la contaminación microbiológica (coliformes totales y coliformes fecales). Las variaciones en metales y metaloide no responden, naturalmente, a la adición de los mismos sino a la complejidad del efluente objeto de tratamiento.

- La Muestra 4 (M4) también proveniente de la Pileta 5 fue tratada por Fenton y se realizó su caracterización completa (Muestra 7).

Tabla 4: Caracterización de muestras: muestra 4 (no tratada) y muestra 7 (tratada)

Nombre muestra		Muestra 4	Muestra 7	Variación
Parámetro	Unidad	P5	M4 Tratada	
pH	UpH	8,4	3,2	Reducción
Sol. Sedim. 120'	ml/l	0,2	ND	Eliminación
DBO ₅ total	mgO ₂ /l	72	6	-92%
DQO	mgO ₂ /l	2820	680	-76%
Alcalinidad Total	mgCaCO ₃ /l	6600	--	ND
Hierro soluble	mg/l	48,3	48	-1%

Manganeso	mg/l	2,77	4,45	61%
Amoníaco (NH ₄ ⁺)	mgN/l	640	300	-53%
Nitratos (NO ₃ ⁻)	mgN/l	84,2	6,42	-92%
SSEE	mg/l	<30	ND	Eliminación
Sulfuros	mg/l	0,5	ND	Eliminación
ABS	mg/l	2,88	0,6	-79%
Sust. Fenólicas	mg/l	ND	ND	Sin variación
Coliformes Tot.	NMP/100ml	210	Ausencia	Eliminación
Coliformes Fec.	NMP/100ml	93	Ausencia	Eliminación
Arsénico (As)	mg/l	0,01	ND	Eliminación
Bario (Ba)	mg/l	1,24	0,784	-37%
Cadmio (Cd)	mg/l	0,012	0,016	33%
Cobre (Cu)	mg/l	0,040	0,040	Sin variación
Cromo (Cr)	mg/l	0,604	0,280	-54%
Mercurio (Hg)	mg/l	ND	ND	Sin variación
Níquel (Ni)	mg/l	0,256	0,304	19%
Plata (Ag)	mg/l	ND	ND	Sin variación
Plomo (Pb)	mg/l	0,025	ND	Eliminación
Selenio (Se)	mg/l	ND	ND	Sin variación
Zinc (Zn)	mg/l	0,380	0,484	27%

Se puede apreciar una importante reducción en todos los parámetros de contaminación analizados, incluso logrando eliminar la contaminación microbiológica (coliformes totales y fecales), de los sólidos sedimentables en 120 minutos, sulfuros, grasas y aceites. Por otra parte, la variación en los valores de metales y metaloides, antes y después del tratamiento, en general no puede ser analizada parámetro a parámetro, sin embargo se destaca una disminución mayor al 50% para cromo.

- La Muestra 4 (M4) de la Pileta 5 se trató por tecnología Fenton, fue neutralizada (llevar el pH cerca de 7) y se realizó su caracterización completa (Muestra 8).

Tabla 5: Caracterización de muestras: muestra 4 (no tratada) y muestra 8 (tratada y neutralizada)

Nombre muestra		Muestra 4	Muestra 8	Variación
Parámetro	Unidad	P5	M4 tratada Neutro	
pH	UpH	8,4	6,5	Reducción
Sol. Sedim. 120'	ml/l	0,2	6,5	Aumento
DBO ₅ total	mgO ₂ /l	72	4	-94%
DQO	mgO ₂ /l	2820	630	-78%
Alcalinidad Total	mgCaCO ₃ /l	6600	220	-97%
Hierro soluble	mg/l	48,3	14	-71%

Manganeso	mg/l	2,77	3,98	44%
Amoniaco (NH ₄ ⁺)	mgN/l	640	240	-63%
Nitratos (NO ₃ ⁻)	mgN/l	84,2	2,21	-97%
SSEE	mg/l	<30	ND	Eliminación
Sulfuros	mg/l	0,5	ND	Eliminación
ABS	mg/l	2,88	0,65	-77%
Sust. Fenólicas	mg/l	ND	ND	Eliminación
Coliformes Tot.	NMP/100ml	210	Ausencia	Eliminación
Coliformes Fec.	NMP/100ml	93	Ausencia	Eliminación
Arsénico (As)	mg/l	0,01	ND	Eliminación
Bario (Ba)	mg/l	1,24	0,684	-45%
Cadmio (Cd)	mg/l	0,012	0,014	17%
Cobre (Cu)	mg/l	0,040	0,041	2%
Cromo (Cr)	mg/l	0,604	0,228	-62%
Mercurio (Hg)	mg/l	ND	ND	Sin variación
Níquel (Ni)	mg/l	0,256	0,268	5%
Plata (Ag)	mg/l	ND	0,125	Presencia
Plomo (Pb)	mg/l	0,025	ND	Eliminación
Selenio (Se)	mg/l	ND	ND	Sin variación
Zinc (Zn)	mg/l	0,380	0,436	15%

La caracterización completa del efluente tratado y neutralizado mostró una importante reducción en la mayoría de los parámetros. Se destaca el incremento en el valor de sólidos sedimentables hasta los ml/l resultado de la sedimentación de las sales de Fe³⁺ producida durante la neutralización, que a su vez (como positivo) reducen significativamente la concentración de Fe soluble en el lixiviado tratado. Adicionalmente, se observa un marcado descenso de la concentración de cromo tras el proceso de neutralización, probablemente como producto de su incorporación en los lodos formados, llegando al 62% de reducción respecto al lixiviado sin tratar.

- La Muestra 5 (M5) proveniente de la Pileta 4 se trató por Fenton y se caracterizó completamente (Muestra 9).

Tabla 6: Caracterización de muestras: muestra 5 (no tratada) y muestra 9 (tratada)

Nombre muestra		Muestra 5	Muestra 9	Variación
Parámetro	Unidad	P4 Biol	M5 Tratada 48h	
pH	UpH	7,7	2,2	Reducción
Sol. Sedim. 120'	ml/l	ND	ND	Sin variación
DBO ₅ total	mgO ₂ /l	60	7	-88%
DQO	mgO ₂ /l	3275	275	-92%
Alcalinidad Total	mgCaCO ₃ /l	8,25	--	ND

Hierro soluble	mg/l	31	70	126%
Manganeso	mg/l	6,31	4,72	-25%
Amoniaco (NH ₄ ⁺)	mgN/l	50,2	28,3	-44%
Nitratos (NO ₃ ⁻)	mgN/l	100	3,99	-96%
SSEE	mg/l	<30	ND	Eliminación
Sulfuros	mg/l	0,3	ND	Eliminación
ABS	mg/l	1,8	0,52	-71%
Sust. Fenólicas	mg/l	ND	ND	Sin variación
Coliformes Tot.	NMP/100ml	Ausencia	Ausencia	Sin variación
Coliformes Fec.	NMP/100ml	Ausencia	Ausencia	Sin variación
Arsénico (As)	mg/l	0,01	ND	Eliminación
Bario (Ba)	mg/l	1,468	2,02	38%
Cadmio (Cd)	mg/l	0,014	0,016	14%
Cobre (Cu)	mg/l	0,025	0,034	36%
Cromo (Cr)	mg/l	0,800	0,380	-53%
Mercurio (Hg)	mg/l	ND	ND	Sin variación
Níquel (Ni)	mg/l	0,176	0,232	32%
Plata (Ag)	mg/l	0,022	0,011	-50%
Plomo (Pb)	mg/l	0,020	ND	Eliminación
Selenio (Se)	mg/l	ND	ND	Sin variación
Zinc (Zn)	mg/l	0,620	0,844	36%

La aplicación del tratamiento por proceso Fenton a la muestra 5 proveniente de P4, demostró que es posible eliminar parte de la contaminación (sulfuros, grasas y aceites) y reducirla significativamente en muchos otros (DBO, DQO, N-NH₃, N-NO₃⁻, ABS, Cromo).

- Finalmente, la Muestra 5 (M5) que proviene de P4 se trató mediante proceso Fenton, se neutralizó y se caracterizó completamente.

Tabla 7: Caracterización de muestras: muestra 5 (no tratada) y muestra 10 (tratada y neutralizada)

Nombre muestra		Muestra 5	Muestra 10	
Parámetro	Unidad	P4 Biol	M5 Trat. Neutro	Variación
pH	UpH	7,7	6	Reducción
Sol. Sedim. 120'	ml/l	ND	7	Presencia
DBO ₅ total	mgO ₂ /l	60	10	-83%
DQO	mgO ₂ /l	3275	760	-77%
Alcalinidad Total	mgCaCO ₃ /l	8,25	165	Aumento
Hierro soluble	mg/l	31	15	-52%
Manganeso	mg/l	6,31	5,6	-11%
Amoniaco (NH ₄ ⁺)	mgN/l	50,2	54	8%

Nitratos (NO₃⁻)	mgN/l	100	3,76	-96%
SSEE	mg/l	<30	ND	Eliminación
Sulfuros	mg/l	0,3	ND	Eliminación
ABS	mg/l	1,8	0,63	-65%
Sust. Fenólicas	mg/l	ND	ND	Sin variación
Coliformes Tot.	NMP/100ml	Ausencia	Ausencia	Sin variación
Coliformes Fec.	NMP/100ml	Ausencia	Ausencia	Sin variación
Arsénico (As)	mg/l	0,01	ND	Eliminación
Bario (Ba)	mg/l	1,468	1,58	8%
Cadmio (Cd)	mg/l	0,014	0,016	14%
Cobre (Cu)	mg/l	0,025	0,032	28%
Cromo (Cr)	mg/l	0,800	0,416	-48%
Mercurio (Hg)	mg/l	ND	<0,0006	ND
Níquel (Ni)	mg/l	0,176	0,252	43%
Plata (Ag)	mg/l	0,022	ND	Eliminación
Plomo (Pb)	mg/l	0,020	ND	Eliminación
Selenio (Se)	mg/l	ND	ND	Sin variación
Zinc (Zn)	mg/l	0,620	0,832	34%

Nuevamente, la aplicación del tratamiento por proceso Fenton mostró una descontaminación global del lixiviado producto del tratamiento. Al igual que lo presentado anteriormente, como efecto de la neutralización se observa una vinculación entre la aparición de sólidos sedimentables a 120 minutos con la reducción del Fe soluble, por formación de sólidos de Fe³⁺ de baja solubilidad en condiciones neutras. Nuevamente, se destaca la reducción del cromo de alrededor del 50%.

- Se lograron importantes reducciones en la contaminación de los lixiviados provenientes de las piletas 4 y 5 por medio de la aplicación del proceso Fenton.
- La utilización del parámetro DQO resulta adecuado para el seguimiento del proceso de tratamiento, permitiendo una descripción global suficiente del proceso de descontaminación.
- La reducción de contaminantes, principalmente sulfuros, grasas y aceites, DBO, DQO, ABS, cromo, N-NH₃, N-NO₃⁻, coliformes totales y coliformes fecales muestran resultados promisorios para la aplicación de la tecnología, mejorando sensiblemente las condiciones de afino y vertido.
- La continuidad de los estudios de tratamiento en las diferentes etapas permitieron un análisis pormenorizado de la influencia de las variables operacionales sobre el proceso de tratamiento durante el escalado.

IV.II. Diseño y realización de los experimentos de laboratorio

Los ensayos se llevaron a cabo en operación *batch*, empleando recipientes de vidrio de 1 litro de capacidad, montados sobre un agitador magnético de velocidad regulable y placa calefactora termostatzada para el control de la temperatura.

Se adicionaron los **reactivos** del proceso Fenton (sales Fe^{2+} y H_2O_2). La sal empleada para adicionar Fe^{2+} fue sulfato ferroso heptahidratado (Dalton®, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Se utilizó peróxido (Delva® o Alfaparf®, H_2O_2) en las concentraciones indicadas en “condiciones” de cada ensayo. Para acidificar el lixiviado se empleó ácido sulfúrico (Cicarelli® o Anedra®, H_2SO_4) y carbonato de sodio (Biopack®, Na_2CO_3) como inhibidor del peróxido para poder realizar las determinaciones analíticas.

Se realizaron un total de **22 ensayos de laboratorio**, que fueron diseñados para evaluar la influencia de las variables del proceso Fenton (pH, concentración de reactivos, temperatura y agitación, entre otras).

Es preciso mencionar que, dada la complejidad y variabilidad del efluente, la toma de muestra desde las piletas P4 o P5 se realizó cada día previo al ensayo, determinando en todos los casos la DQO inicial del efluente crudo. Los aspectos generales del **muestreo** y referencias específicas se hallan desarrollados en Anexo I

Para poder evaluar la eficiencia de cada ensayo en particular, se tomaron muestras periódicas para evaluar la evolución del tratamiento del lixiviado en función del tiempo. Para evaluar la eficiencia global de tratamiento se utilizó la DQO y adicionalmente se empleó la relación DQO/DBO y la concentración de nitrógeno amoniacal (N-NH_3).

Como el peróxido es un oxidante soluble en el efluente, no puede ser separado de las muestras periódicas y continúa actuando durante los análisis de DQO de las muestras tomadas a cortos tiempos. Para frenar la reacción y su influencia en la DQO (véase Ensayo Laboratorio 1) se seleccionó el carbonato de sodio (Na_2CO_3) como reactivo inhibidor.

Un aspecto fundamental de los ensayos, a cualquier escala, es la sistematización de los mismos. La sistematización de ensayos es primordial para garantizar resultados válidos intrínseca- y extrínsecamente, que permitan confiabilidad en los resultados. A continuación se desarrolla el protocolo general empleado para la realización de los ensayos del proceso Fenton a escala de laboratorio. Este protocolo es empleado como lista de verificación previo y durante cada uno de los ensayos.

Protocolo de ensayo

- Establecer los objetivos del ensayo.

- Definir el nivel de las variables de proceso, acorde objetivo.
- Verificar estado de los servicios requeridos.
- Verificar conexiones y estado general del equipamiento.
- Verificar estado del material de laboratorio a emplear.
- Instalar equipamiento, montaje.
- Llenar reactor con el efluente a tratar.
- Iniciar agitación.
- Medir y registrar pH.
- Incorporar sal de Fe.
- Medir y registrar pH.
- Ajustar pH mediante adición de ácido sulfúrico.
- Medir y registrar pH.
- Simultáneamente, iniciar temporizador e incorporar peróxido.
- Tomar muestras según requerimientos, hasta finalizar el tiempo de ensayo.
- Colocar muestras en frascos rotulados con conservante (según corresponda), destinados a determinación (**excepto DQO**).
- **Muestras DQO:**
 - Incorporar a la muestra el inhibidor inmediatamente.
 - Llevar a placa calefactora hasta cumplir temperatura-tiempo.
 - Dejar enfriar.
 - Colocar muestra en frasco rotulado.
 - Llevar a laboratorio de análisis.
- Limpieza de material.
- Revisión del estado del equipamiento.
- Disposición de mesada según requerimientos del laboratorio.

El protocolo es adaptado según el ensayo a realizar. Durante todo el proceso se registran los sucesos.

Muestras tomadas a largo plazo (24, 48, 72 h). Procedimiento

En la Figura 5 se esquematiza el proceso de tratamiento y se indican los tipos de muestras a largo plazo (24, 48 y 72 h) que son informadas en el presente informe, tanto para escala laboratorio como escalas piloto y planta.

El tratamiento se inicia con el agregado de los reactivos del proceso Fenton al lixiviado en agitación, según las condiciones de ensayo fijadas previamente. Durante la acidificación y la adición de los reactivos se genera espuma. Al finalizar la agitación (en general de 1 h), se produce la sedimentación de sólidos a los que denominaremos lodos. En la descripción de los resultados de los ensayos a largo plazo podrán hallarse dos tipos de muestras sobre las que se determinó la DQO: homogénea y sobrenadante.

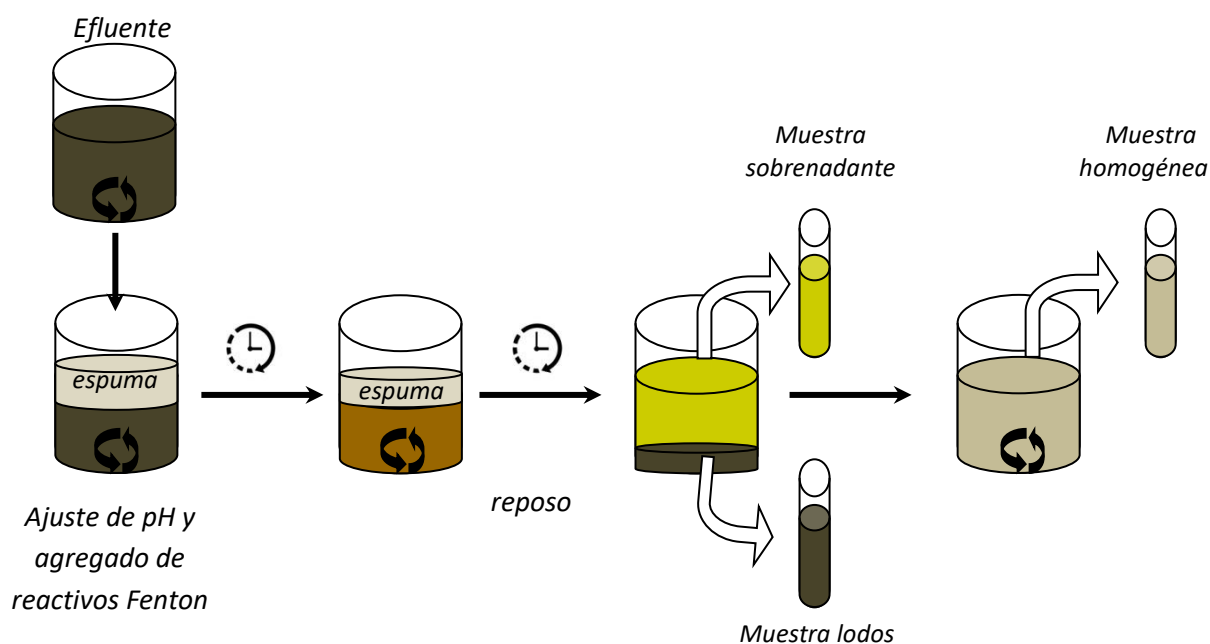


Figura 5: Esquema de ensayo. Muestras.

La DQO de la muestra homogénea permite tener el valor global de degradación producto del proceso de tratamiento. Por otra parte, el valor de DQO de la muestra sobrenadante permite conocer el valor de DQO del líquido que eventualmente se acoplará a la línea de tratamiento del efluente. Finalmente, el valor de DQO de la muestra lodos servirá para pensar en el acoplamiento a la gestión de los lodos de la tecnología Fenton a la de aquellos de los procesos de tratamiento preexistentes.

Por lo dicho, se destaca que la operativa empleada y este procedimiento de muestreo no es una mera distinción entre el valor de DQO de “lo que sedimenta” y “lo que flota” sino que compone una herramienta medular de cara al acoplamiento de la tecnología Fenton al sistema y, en suma, a una robusta evaluación de la factibilidad de aplicación de la tecnología Fenton al medio en cuestión.

Ensayos escala laboratorio

Los ensayos a escala laboratorio han sido ejecutados en su totalidad, realizando 22 ensayos en esta etapa. Los resultados de los primeros 11 ensayos fueron informados en el Primer Informe de Avance y los 11 restantes en el Segundo Informe de Avance. La totalidad de los ensayos y breve análisis de los resultados de compendian a continuación:

1. Influencia del peróxido sobre DQO del blanco
2. Influencia del inhibidor sobre la DQO generada por peróxido
3. Influencia del tiempo sobre el valor de DQO para peróxido + inhibidor

4. Influencia del pH en el sobrenadante de lixiviado crudo
5. Influencia del inhibidor sobre efluente + peróxido
6. Cinética DQO para tratamiento de efluente (hasta 1 h)
7. Influencia de adición de reactivos sobre la DQO del efluente crudo
8. Cinética DQO para tratamiento del efluente (hasta 2 h)
9. Cinética DQO para tratamiento del efluente (hasta 2 h). Influencia inhibidor
10. Influencia de la presencia del Fe^{2+} sobre la degradación
11. Influencia de la relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ sobre la degradación
12. Influencia del pH sobre la degradación
13. Cinética DQO para tratamiento a $\text{pH} = 3$ (hasta 24 h)
14. Influencia del inhibidor (carbonato) sobre la DQO a 24 h de reacción
15. Influencia de la adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado
16. Cinética DQO para tratamiento con adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado (hasta 1 h)
17. Cinética DQO para tratamiento con adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado (hasta 72 h)
18. Cinética DQO para tratamiento de efluente frío ($15\text{ }^\circ\text{C}$) (hasta 72 h)
19. Cinética DQO para tratamiento a $25\text{ }^\circ\text{C}$, con peróxido 100 vol. Muestras con inhibidor (carbonato)
20. Cinética DQO para tratamiento a $25\text{ }^\circ\text{C}$, con peróxido 100 vol. Muestras sin inhibidor (carbonato)
21. Cinética DQO en ensayo a $40\text{ }^\circ\text{C}$, con peróxido 100 vol. Muestras con inhibidor (carbonato)
22. Cinética DQO en ensayo a $40\text{ }^\circ\text{C}$, con peróxido 100 vol. Muestras sin inhibidor (carbonato)

Ensayo Laboratorio 1

Condiciones: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1; 0,2; 0,4\text{ M}$ (10 vol.); $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = --$; $\text{pH} = --$ UpH; Ácido sulfúrico (10%) = -- ; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $t = --\text{ h}$; Agitación = sí; $\text{DQO}_{\text{inicial}} = 0\text{ mg/l}$.

Durante el primer ensayo se determinó la influencia de la presencia del H_2O_2 sobre una muestra de blanco (agua desmineralizada; $<0,05\text{ }\mu\text{S/cm}$). El objetivo fue determinar la incidencia del reactivo sobre el sistema de trabajo. Se emplearon concentraciones consideradas como aquellas que podrían ser empleadas para el tratamiento del efluente de acuerdo al valor de DQO reportado.

Tabla 8: Ensayo Laboratorio 1 - Influencia del peróxido sobre DQO aparente del blanco

Muestra	Concentración H_2O_2 [M]	DQO aparente [mg/l]
Blanco + H_2O_2	0,1	3125
Blanco + H_2O_2	0,2	5208
Blanco + H_2O_2	0,4	10347

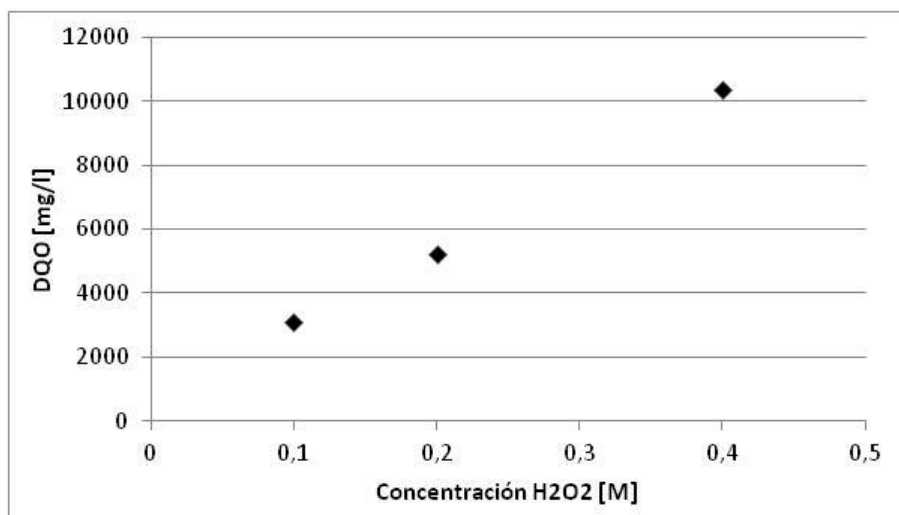


Figura 6: Ensayo Laboratorio 1 - Influencia del peróxido sobre DQO del blanco

Se halló una influencia lineal de la concentración de peróxido sobre la DQO aparente.

Ensayo Laboratorio 2

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = --$; pH = -- UpH; Ácido sulfúrico (10%) = -- ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = -- \text{ h}$; Agitación = si; $DQO_{\text{inicial}} = 0 \text{ mg/l}$.

La necesidad de utilización de un inhibidor del peróxido para poder realizar la determinación de la DQO sin interferencias demandó la realización de una estimación de la concentración del reactivo seleccionado (Na_2CO_3) que haga eficiente la inhibición.

Tabla 9: Ensayo Laboratorio 2 - Influencia del Inhibidor sobre la DQO generada por H_2O_2

Muestra	Concentración [ml/10 ml muestra]	DQO aparente [mg/l]
$H_2O_2 + 0,75Na_2CO_3$	0,75	1476
$H_2O_2 + 1,5Na_2CO_3$	1,5	719
$H_2O_2 + 3Na_2CO_3$	3	743

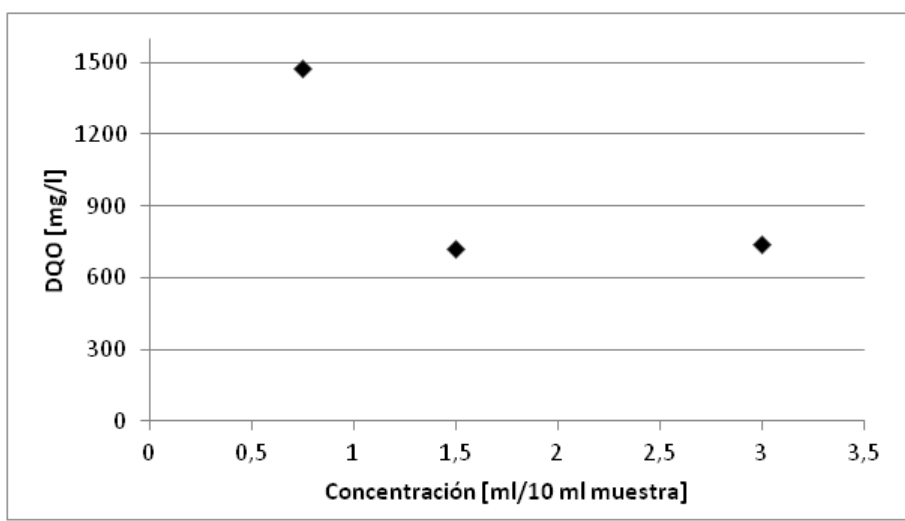


Figura 7: Ensayo Laboratorio 2 - Influencia del inhibidor sobre la DQO generada por H₂O₂

Se determinó que la concentración de inhibidor requerida para detener la evolución de H₂O₂ fue de 1,5 ml de Na₂CO₃ sobre 10 ml de muestra blanco.

Ensayo Laboratorio 3

Condiciones: [H₂O₂] = 0,2 M (10 vol.); [H₂O₂]/[Fe²⁺] = --; pH = -- UpH; Ácido sulfúrico (10%) = -- ; T = 25 °C; t = 0, 24 h; Agitación = sí; DQO_{inicial} = -- mg/l.

Era requerido determinar si la inhibición producida en la concentración de inhibidor hallada en el ensayo 2 permitía la preservación de la muestra durante tiempos prolongados, condición *sine qua non* para evaluar la posibilidad de diferir la determinación de la DQO en laboratorio, manteniendo valores exactos.

Tabla 10: Ensayo Laboratorio 3 - Influencia del tiempo sobre el valor de DQO para peróxido + inhibidor

Muestra	Tiempo [h]	DQO [mg/l]
H ₂ O ₂ + 1,5 ml Na ₂ CO ₃	0	715
H ₂ O ₂ + 1,5 ml Na ₂ CO ₃	24	610
Degradación:		14,7%

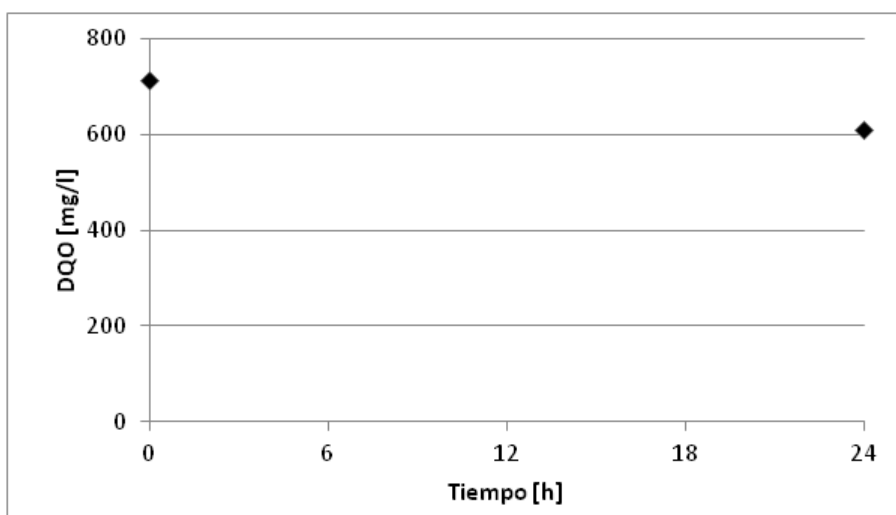


Figura 8: Ensayo Laboratorio 3 - Influencia del tiempo sobre el valor de DQO para peróxido + inhibidor

Se halló una disminución del valor de DQO próxima al 15% luego de 24 horas, con la muestra conservada refrigerada a 4 °C. Esto estableció la necesidad de realizar la determinación de DQO de manera inmediata luego de la realización del ensayo. Esto implica la coordinación de las actividades con el laboratorio que lleva adelante las determinaciones.

Ensayo Laboratorio 4

Condiciones: $[H_2O_2] = --$ M (10 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = --$; pH = 2 , 8 UpH; Ácido sulfúrico (10%) = sí ; T = 25 °C; t = 0 h; Agitación = sí; DQO_{inicial} = 2500 mg/l; Procedencia muestra: P4.

La reducción del pH del efluente, necesaria para la implementación del proceso Fenton, lleva a la formación de un precipitado y la clarificación del efluente. Era requerido conocer la carga de DQO del sobrenadante para identificar alternativas de procesos durante el escalado.

Tabla 11: Ensayo Laboratorio 4 - Influencia del pH en el sobrenadante de lixiviado crudo

Muestra	pH [UpH]	DQO [mg/l]
Efluente crudo a pH=8	8	2500
Efluente crudo a pH=2, sobrenadante	2	1946
Reducción:		22,1%

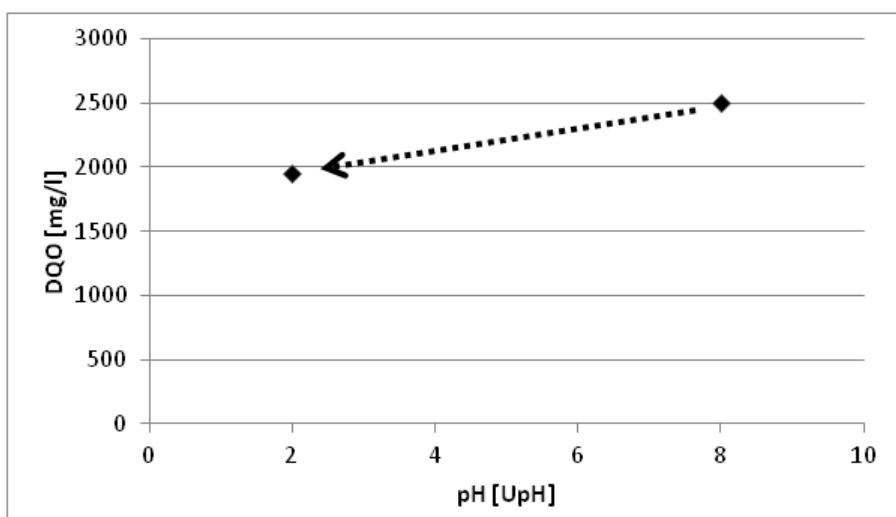


Figura 9: Ensayo Laboratorio 4 - Influencia del pH en el sobrenadante de lixiviado crudo

El sobrenadante presentó un valor de DQO un 22% menor al del efluente original. Esto evidenció la necesidad de considerar la presencia de precipitados y dar cuenta de los mismos durante el proceso, no debiendo confundir este valor de degradación por cambio de pH y sedimentación con los valores de degradación real sobre la totalidad del efluente

Ensayo Laboratorio 5

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 2,5$; pH = 1 UpH; Ácido sulfúrico (96%); T = 25 °C; t = 1 h; Agitación = sí; DQO inicial = 2500 mg/l; Procedencia muestra: P4.

Vista la complejidad del efluente tratado y del proceso empleado (Fenton), es menester conocer la influencia de los reactivos sobre una muestra de lixiviado y, la evolución del valor de DQO durante la realización de un tratamiento. Si bien se estudió la influencia del H_2O_2 sobre la DQO (Ensayo 1) y su interacción con el inhibidor (Ensayo 2) era posible que, en presencia del efluente real, el sistema responda de manera diferente.

Tabla 12: Ensayo Laboratorio 5 - Influencia del inhibidor sobre Efluente + peróxido

Muestra	Concentración [ml/10 ml muestra]	DQO [mg/l]	Degradación
Efluente	0	2500	---
Efluente + H_2O_2 + Fe^{2+} + $0,35Na_2CO_3$	0,35	2321	7%
Efluente + H_2O_2 + Fe^{2+} + $0,7Na_2CO_3$	0,7	1982	21%

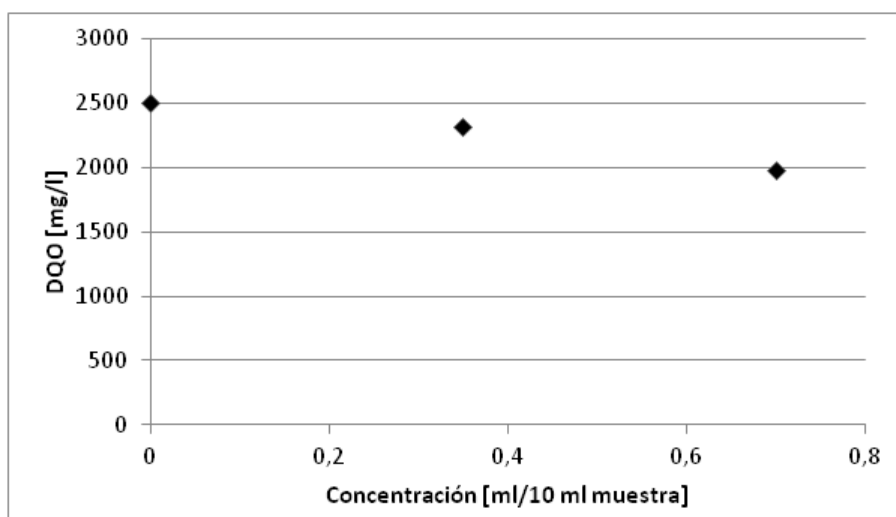


Figura 10: Ensayo Laboratorio 5 - Influencia del inhibidor sobre Efluente + peróxido

Una muestra tomada a 60 min de tratamiento Fenton e inhibida con mayor concentración del inhibidor arrojó un menor valor de DQO. La interpretación es la siguiente: menores concentraciones del inhibidor no permiten la inhibición efectiva del H_2O_2 empleado durante el proceso, de modo que durante la realización de las determinaciones de DQO el H_2O_2 aporta al valor global de DQO de la muestra (ver Ensayo 1). Esto confirmó la necesidad de precisar la cantidad de inhibidor a emplear sobre muestras del efluente real tratado (como se verá en el Ensayo de Laboratorio 9).

Ensayo Laboratorio 6

Condiciones: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 2,5$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 0, 10, 30, 60 \text{ min}$; Agitación = si; $\text{DQO}_{\text{inicial}} = 2500 \text{ mg/l}$; Procedencia muestra: P5.

Se realizó un tratamiento del lixiviado, teniendo en cuenta los resultados anteriores, obteniendo muestras a diferentes tiempos: 0, 10, 30 y 60 minutos.

Tabla 13: Ensayo Laboratorio 6 - Cinética DQO para tratamiento de efluente

Muestra	Tiempo [min]	DQO [mg/l]	Degradación
Efluente (pH=8,5)	0	2500	---
Efluente + H_2O_2 + Fe^{2+} + $0,7\text{Na}_2\text{CO}_3$	10	2652	---
Efluente + H_2O_2 + Fe^{2+} + $0,7\text{Na}_2\text{CO}_3$	30	2232	11%
Efluente + H_2O_2 + Fe^{2+} + $0,7\text{Na}_2\text{CO}_3$	60	1982	21%

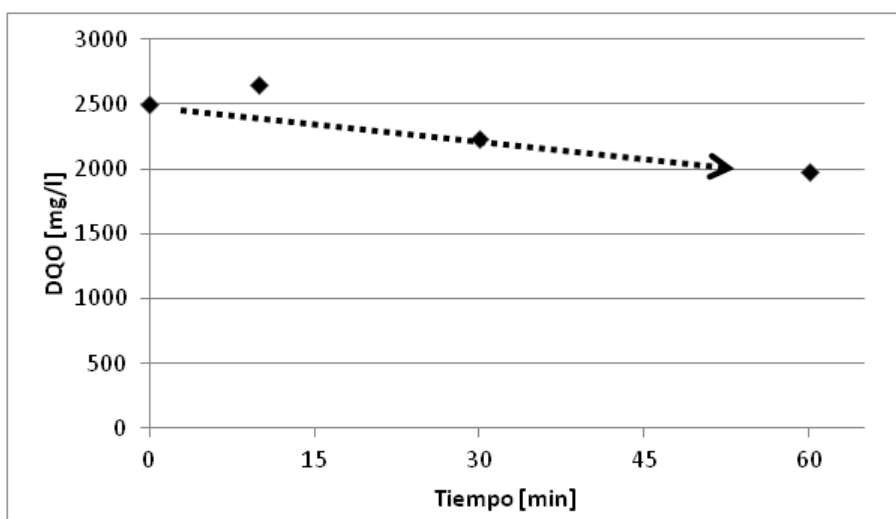


Figura 11: Ensayo Laboratorio 6 - Cinética DQO para tratamiento de efluente

Se evidenció una baja degradación de la DQO, próxima al 20%. Esto llevó a la necesidad de evaluar la influencia sobre el valor de DQO de la adición de cada uno de los reactivos al efluente real, sin realizar tratamiento. Por otra parte, evidenció la necesidad de emplear mayores concentraciones de H_2O_2 para llevar adelante el proceso a fin de lograr una mayor reducción de la DQO.

Ensayo Laboratorio 7

Condiciones: $[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{-- M (10 vol.)}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = \text{--}$; $\text{pH} = \text{-- UpH}$; Ácido sulfúrico (10%) = -- ; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 0\text{ h}$; Agitación = si; $\text{DQO}_{\text{inicial}} = \text{-- mg/l}$; Procedencia muestra: P4.

Se evaluó la influencia de la adición de cada uno de los reactivos sobre el valor de DQO del efluente.

Tabla 14: Ensayo Laboratorio 7 - Influencia de adición de reactivos sobre la DQO del efluente crudo (sin tratamiento)

Muestra	DQO [mg/l]	Aporte absoluto
Efluente	2182	---
Efluente + H_2O_2	3713	1531
Efluente	2332	---
Efluente + Fe^{2+}	2910	578
Efluente	1630	---
Efluente + $3\text{Na}_2\text{CO}_3$	1135	495

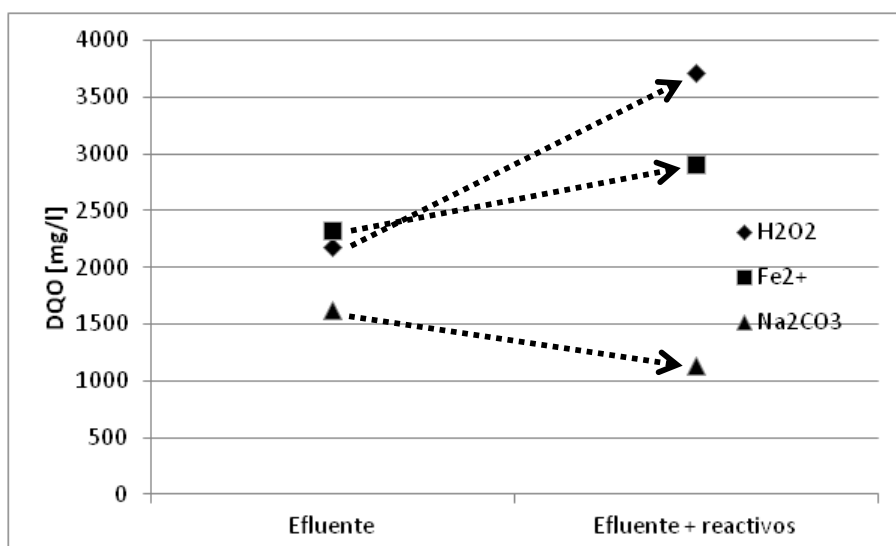


Figura 12: Ensayo Laboratorio 7 - Influencia de adición de reactivos sobre la DQO del efluente crudo (sin tratamiento)

Se determinó que la presencia de H₂O₂ y Fe²⁺ incrementan el valor de la DQO mientras que el Na₂CO₂ reduce el valor. Se enfatiza que estos no son resultado de tratamiento, sino que permiten conocer el comportamiento de un sistema complejo, el efluente con los reactivos individuales del proceso Fenton y el inhibidor. Se destaca adicionalmente la variabilidad de la DQO del efluente, una de las complejidades del sistema con el que se trabaja.

Ensayo Laboratorio 8

Condiciones: [H₂O₂] = 0,2 M (10 vol.); [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 2,5; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%) = -- ; T = 25 °C; t = 0, 60, 120 min; Agitación = si; DQO_{inicial} = 3208 mg/l; Procedencia muestra: P5.

Una de las principales variables de todo proceso es el tiempo. En este caso, es necesario evaluar la cinética del proceso Fenton y determinar el tiempo en el cual el sistema ya no continuó evolucionando, esto es, que se completó el proceso de tratamiento en las condiciones de ensayo. Este resultado reviste gran importancia ya que define las condiciones de experimentación y operación a escala planta.

Tabla 15: Ensayo Laboratorio 8 - Cinética DQO para tratamiento del efluente

Muestra	Tiempo [min]	DQO [mg/l]	Degradación
Efluente	0	3208	---
Efluente + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + Na ₂ CO ₃	60	1887	41%
Efluente + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + Na ₂ CO ₃	120	1819	43%

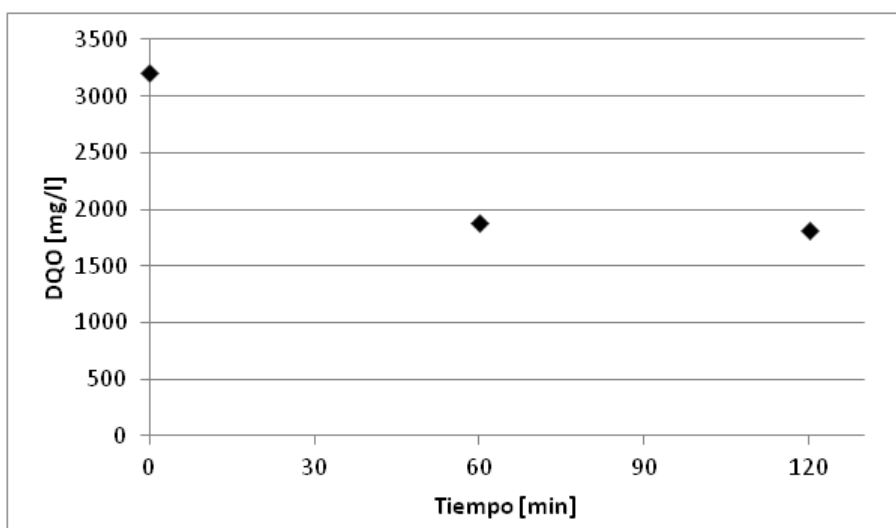


Figura 13: Ensayo Laboratorio 8 - Cinética DQO para tratamiento del efluente

Se determinó que luego de una hora de tratamiento mediante proceso Fenton, el sistema llega a un “estado de equilibrio” y pasado ese tiempo no se produce una reducción muy importante de la DQO a cortos tiempo. Se destaca que es un buen resultado ya que siempre es preferible que se requieran bajos tiempos de residencia lo que conlleva a requerir menores volúmenes de reactores para la realización del tratamiento, permitiendo rápidas respuestas. Sin embargo, atentos a alternativas de operación, en ensayos posteriores se demostrará que se pueden obtener mayores degradaciones pero a tiempos de contacto mucho más prolongados (24, 48, 72 h).

Ensayo Laboratorio 9

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 2,5$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 25 °C; t = 2 h; Agitación = si; DQO_{inicial} = 3208 mg/l. ; Procedencia muestra: P5.

Se evaluó si la respuesta de la muestra de efluente tratada por 2 horas frente a diferentes concentraciones del inhibidor presentaba alguna variación.

Tabla 16: Ensayo Laboratorio 9 - Cinética DQO para tratamiento del efluente

Muestra	Tiempo [min]	DQO [mg/l]	Degradación
Efluente	0	3208	---
Efluente + H_2O_2 + Fe^{2+} + $1,5Na_2CO_3$	120	1819	43%
Efluente + H_2O_2 + Fe^{2+} + $3Na_2CO_3$	120	1691	47%

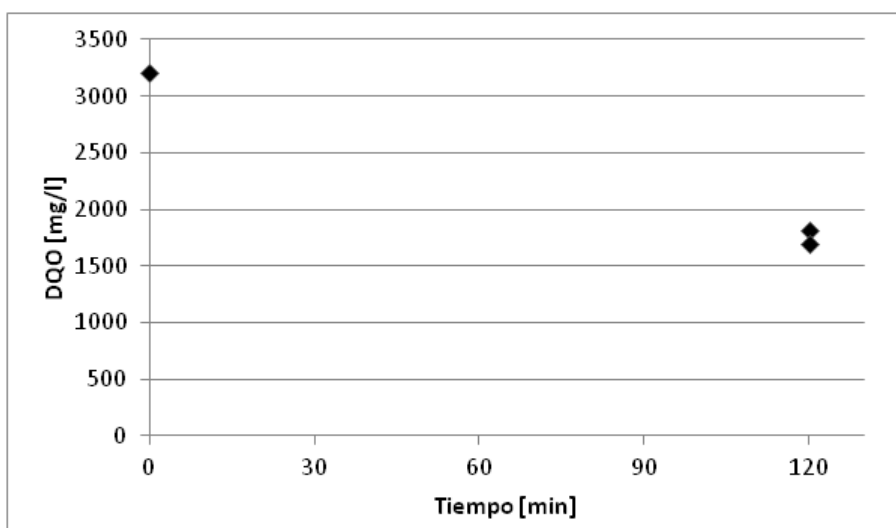


Figura 14: Ensayo Laboratorio 9 - Cinética DQO para tratamiento del efluente

Se observa que la variación fue mínima. Se resolvió que en ensayos posteriores, vista la complejidad del sistema y a fin de garantizar la inhibición (evitar influencia del H_2O_2 sobre el valor de DQO), se emplearían 3 ml de Na_2CO_3 por 10 ml de muestra.

Ensayo Laboratorio 10

Condiciones: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 0, 2,5$; $\text{pH} = 3$ UpH; Ácido sulfúrico (10%); $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 1 \text{ h}$; Agitación = si; $\text{DQO}_{\text{inicial}} = 2332 \text{ mg/l}$; Procedencia muestra: P5.

Se realizó un ensayo para verificar que la degradación lograda con las condiciones de ensayos anteriores sea resultado del proceso Fenton (generación de radicales libres por interacción entre el H_2O_2 e iones Fe^{2+}) y no producto de la oxidación directa producida por la adición de H_2O_2 al efluente.

Tabla 17: Ensayo Laboratorio 10 - Influencia de la presencia del Fe^{2+} sobre la degradación

Muestra	Tiempo [min]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2332
Efluente + H_2O_2 + Na_2CO_3	60	1631
Efluente + H_2O_2 + Fe^{2+} + Na_2CO_3	60	1259

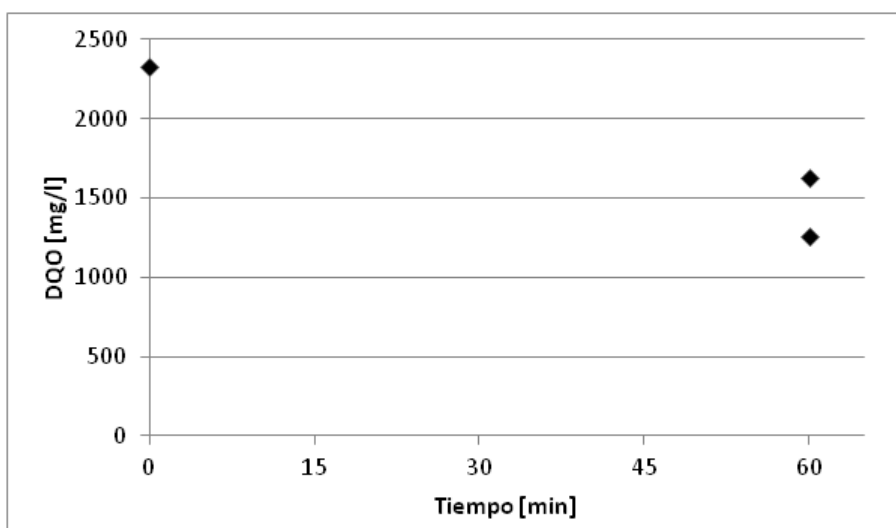


Figura 15: Ensayo Laboratorio 10 - Influencia de la presencia del Fe^{2+} sobre la degradación

Los resultados mostraron que la adición de H_2O_2 al efluente permite una degradación del 30% luego de 60 minutos. Sin embargo, la incorporación de iones Fe^{2+} , es decir, la aplicación del proceso Fenton, produce una degradación del 46% luego del mismo tiempo. Esto implica una mejora de más del 50% respecto de la adición exclusiva del H_2O_2 al efluente, lo que confirma que el proceso interviniente en la degradación del efluente es el proceso Fenton.

Ensayo Laboratorio 11

Condiciones: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 5, 15, 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 25 °C; t = -- h; Agitación = sí; Procedencia muestra: P4.

Otra variable importante del proceso Fenton es la relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$. Las complejidades del sistema (mencionadas anteriormente) llevan a la necesidad de determinar para cada par efluente-Fenton cuál es la relación adecuada entre los reactivos Fenton, ya que los valores óptimos están reportados en un amplio rango, entre 1 y 100. Hasta el momento se había trabajado con una relación de 2,5. Se ensayaron 4 condiciones más, relaciones de 5, 15 y 50, manteniendo constante la concentración de H_2O_2 y disminuyendo la concentración de la sal de Fe.

Tabla 18: Ensayo Laboratorio 11 - Influencia de la relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ sobre la degradación

Muestra	$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	Reducción de DQO [mg/l]
Efluente + 5P/Fe + $3\text{Na}_2\text{CO}_3$	5	1300
Efluente + 15P/Fe + $3\text{Na}_2\text{CO}_3$	15	1320
Efluente + 50P/Fe + $3\text{Na}_2\text{CO}_3$	50	1258

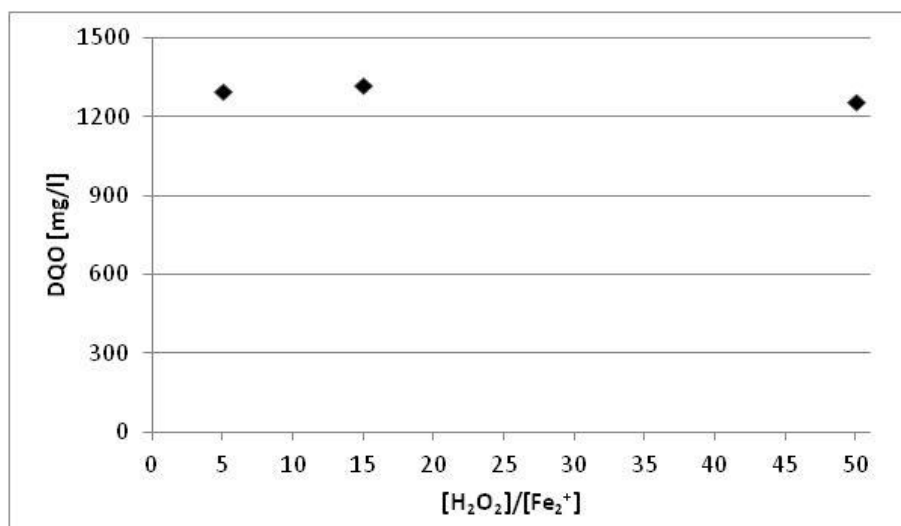


Figura 16: Ensayo Laboratorio 11 - Influencia de la relación $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sobre la degradación

Se evidenció que la utilización de menores concentraciones de iones Fe^{2+} no reduce sensiblemente la degradación del efluente, degradando 1300 mg/l de DQO en las condiciones de ensayo. Este es un resultado favorable ya que implica un menor requerimiento de sales de Fe^{2+} para la realización del tratamiento mediante Fenton, implicando reducciones de costo, transporte y manejo de los mismos a escala planta.

Ensayo Laboratorio 12

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 1.5, 3, 4.5 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 25 °C; t = 1 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2215 mg/l; Procedencia muestra: P5.

El valor de pH del efluente tiene gran influencia sobre la eficiencia del proceso Fenton. Se emplearon 3 valores de pH diferentes para hallar en qué condiciones se obtenían mejores resultados.

Tabla 19: Ensayo Laboratorio 12: Influencia del pH sobre la degradación

Muestra	pH	DQO [mg/l]
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + $3NaCO_3$ (pH=1,5)	1,5	1388
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + $3NaCO_3$ (pH=3)	3	1091
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + $3NaCO_3$ (pH=4,5)	4,5	1554

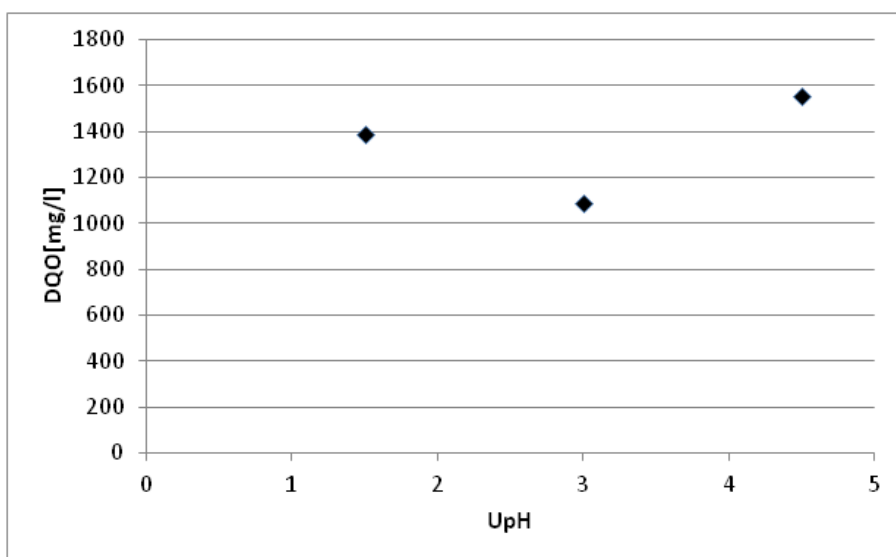


Figura 17: Ensayo Laboratorio 12: Influencia del pH sobre la degradación

Se determinó que la realización del proceso Fenton a pH = 3 permitió obtener la mayor degradación de la DQO, en torno al 50%, frente a 37% y 30%, correspondientes a los pH 1,5 y 4,5 respectivamente. Todos los ensayos siguientes se realizaron al valor de pH = 3.

Ensayo Laboratorio 13

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 1, 3, 24 \text{ h}$; Agitación = 1 h; $DQO_{\text{inicial}} = 2215 \text{ mg/l}$; Procedencia muestra: P5.

Se evaluó la cinética de la degradación de la DQO a pH = 3. Se realizó con el objetivo de disponer de una referencia de la evolución de la degradación en el tiempo para los ensayos subsiguientes.

Tabla 20: Ensayo Laboratorio 13: Cinética DQO para tratamiento a pH = 3 (hasta 24 h)

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2215
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + $3NaCO_3$	1	1091
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + $3NaCO_3$	3	1071
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + $3NaCO_3$	24	562

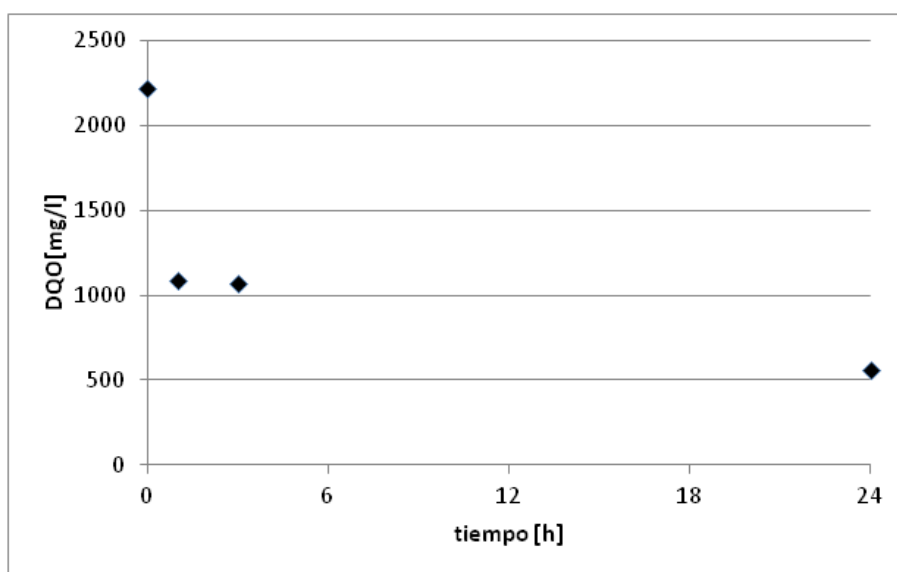


Figura 18: Ensayo Laboratorio 13: Cinética DQO para tratamiento a pH = 3 (hasta 24 h)

La degradación de la DQO se ubicó en torno al 50% y al 75% luego de 3 y 24 h, respectivamente.

Ensayo Laboratorio 14

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 1,3,24 \text{ h}$; Agitación = 1 h; $DQO_{\text{inicial}} = 2215 \text{ mg/l}$; Procedencia muestra: P5.

Se evaluó la influencia de la adición del inhibidor (carbonato de sodio) sobre la DQO a las 24 h de reacción, en muestras del sobrenadante de sedimentación y en muestras del sistema homogenizado.

Tabla 21: Ensayo Laboratorio 14: Influencia del inhibidor (carbonato) sobre la DQO a 24 h de reacción

Muestra	DQO [mg/l]
Efluente	2215
Homogenizada	542
Homogenizada + carbonato	562
Sobrenadante	880
Sobrenadante + carbonato	596

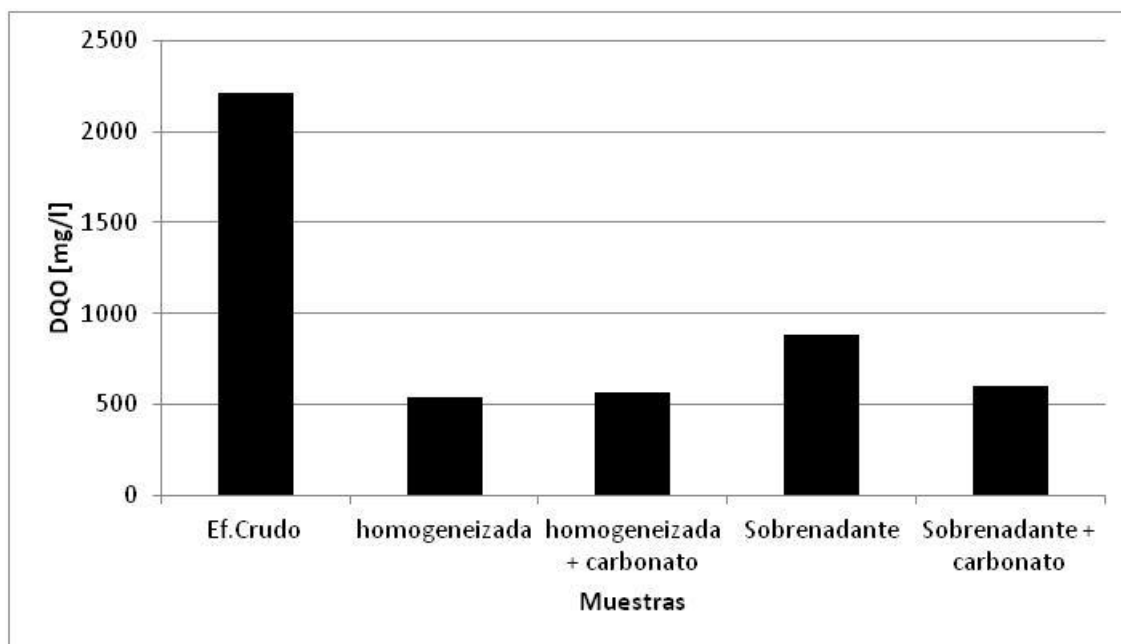


Figura 19: Ensayo Laboratorio 14: Influencia del inhibidor (carbonato) sobre la DQO a 24 h de reacción

Al comparar la DQO de las muestras del sistema homogéneo se observa que no hay diferencias significativas, indicando que ya no habría peróxido que inhibir. Sin embargo, comparando la DQO de las muestras del sobrenadante, con y sin carbonato, se observa que hay una diferencia de 284 mg/l de DQO, siendo superior en la muestra sin carbonato, lo que podría estar indicando la presencia de peróxido en el sobrenadante, que habría reaccionado con los lodos de la sedimentación al homogeneizar la muestra. De acuerdo con esto, se observa que la muestra del sobrenadante con carbonato tiene un valor de DQO similar a la muestra homogénea.

Ensayo Laboratorio 15

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 25 °C; t = 1 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2840 mg/l; Procedencia muestra: P5.

Una de las alternativas empleadas para mejorar la eficiencia del proceso Fenton es filtrar el efluente a tratar de modo de eliminar los sólidos en suspensión que ofician de centros de reacciones improductivas. Otra de las alternativas es adicionar el oxidante por pulsos, de modo de evitar el exceso del reactivo que genera igualmente reacciones secundarias. En el presente ensayo se evaluó la influencia de la adición por pulsos de peróxido (vs. adición tradicional, la totalidad de peróxido al inicio del ensayo) sobre una muestra de lixiviado filtrada. La velocidad de adición por pulsos fue de 10 ml/min.

Tabla 22: Ensayo Laboratorio 15: Influencia de la adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado

Muestra	DQO [mg/l]
Ef. filtrado	2840
Ef. filtrado + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + 3NaCO ₃	1665
Ef. filtrado + H ₂ O ₂ PULSO + Fe ²⁺ + 3NaCO ₃	1714

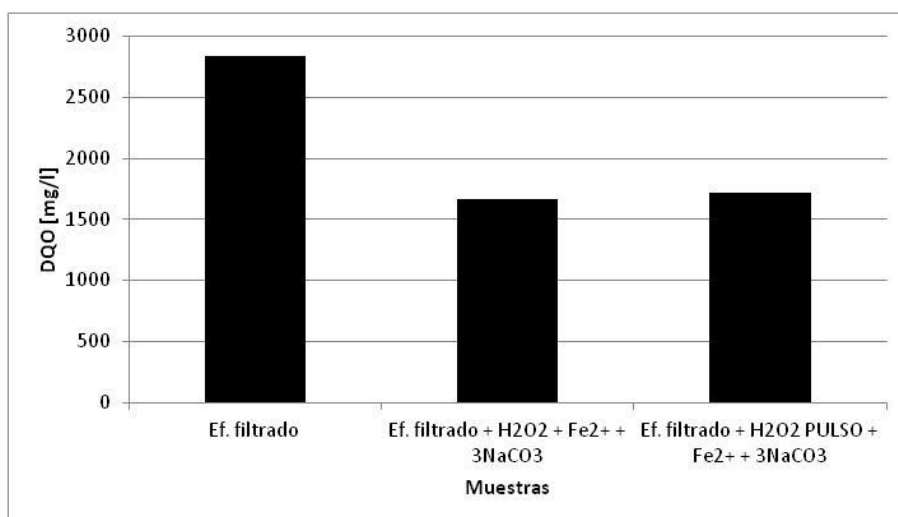


Figura 20: Ensayo Laboratorio 15: Influencia de la adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado

Al comparar la DQO de las muestras tomadas a 1 h de reacción se observa que no hubieron diferencias significativas al agregar todo el volumen de peróxido directamente o en forma pulsada, obteniéndose en ambos casos una degradación de aproximadamente el 40% a 1 h de reacción.

Por otra parte el grado de degradación de DQO logrado a la hora, similar al obtenido en los ensayos 10 (46%) y 13 (49%), no evidencia que, sobre el efluente tratado, el filtrado mejore significativamente la eficiencia del proceso.

Ensayo Laboratorio 16

Condiciones: [H₂O₂] = 0,2 M (10 vol.); [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 50; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 25 °C; t = 0.25,1 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2840 mg/l; Procedencia muestra: P5.

Se evaluó la cinética de la degradación de la DQO en el ensayo de adición de peróxido por pulsos.

Tabla 23: Ensayo Laboratorio 16: Cinética DQO para tratamiento con adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado (hasta 1 h)

Muestra	tiempo [min]	DQO [mg/l]
Efluente filtrado	0	2840
Ef filtrado + H ₂ O ₂ PULSO + Fe ²⁺ + 3NaCO ₃	15	1452
Ef filtrado + H ₂ O ₂ PULSO + Fe ²⁺ + 3NaCO ₃	60	1714

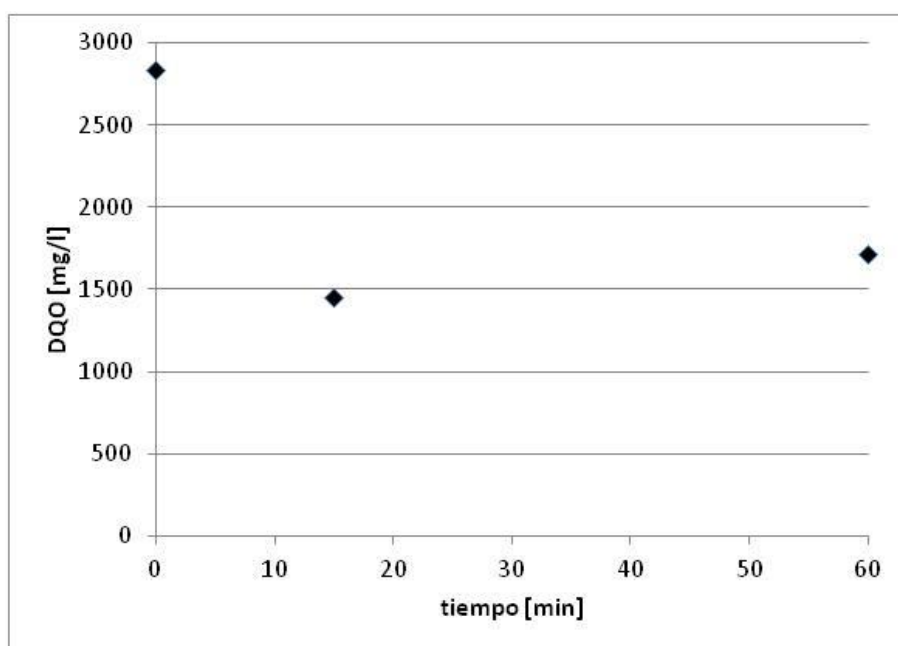


Figura 21: Ensayo Laboratorio 16: Cinética DQO para tratamiento con adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado (hasta 1 h)

Se puede apreciar que luego de 60 min de reacción se logra una reducción del 40% de la DQO. La muestra tomada a 15 min no permitió la determinación certera del valor de DQO ya que, resultado de la adición por pulsos del H₂O₂, parte del volumen de muestra era ocupado con oxígeno, en forma de pequeñas burbujas, en permanente formación lo que interfiere con la determinación analítica.

Ensayo Laboratorio 17

Condiciones: [H₂O₂] = 0,2 M (10 vol.); [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 50; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 25 °C; t = 1,72 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2840 mg/l; Procedencia muestra: P5.

Se evaluó la cinética de la degradación de la DQO a largo plazo por la adición de peróxido por pulsos.

Tabla 24: Ensayo Laboratorio 17: Cinética DQO para tratamiento con adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado (hasta 72 h)

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente filtrado	0	2840
Ef filtrado + H ₂ O ₂ PULSO + Fe ²⁺ + 3NaCO ₃	1	1714
Ef filtrado + H ₂ O ₂ PULSO + Fe ²⁺ + 3NaCO ₃	72	980

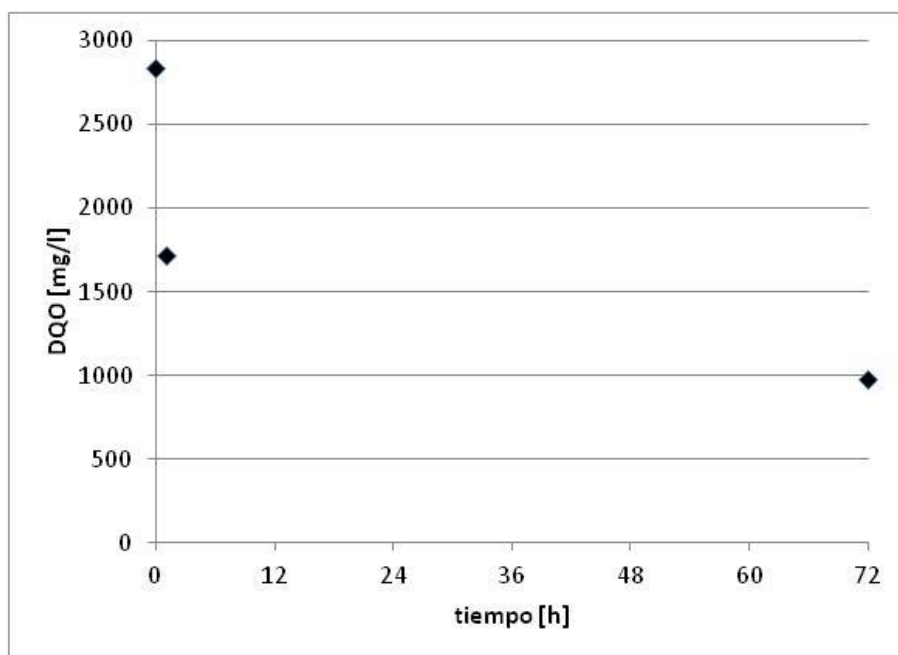


Figura 22: Ensayo Laboratorio 17: Cinética DQO para tratamiento con adición por pulsos de peróxido al efluente filtrado (hasta 72 h)

Se observó una continuidad de la degradación con el tiempo de reacción, alcanzándose una degradación de 65% a las 72 h.

Ensayo Laboratorio 18

Condiciones: [H₂O₂] = 0,2 M (10 vol.); [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 50; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 15 °C; t = 1,72 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2546 mg/l; Procedencia muestra: P5.

Se utilizó una muestra de efluente a 15 °C y se evaluó la cinética de degradación a largo plazo, hasta 72 h.

Tabla 25: Ensayo Laboratorio 18: Cinética DQO para tratamiento de efluente frío (15 °C) (hasta 72h)

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2546
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + 3NaCO ₃	1	2383
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + 3NaCO ₃	72	1160

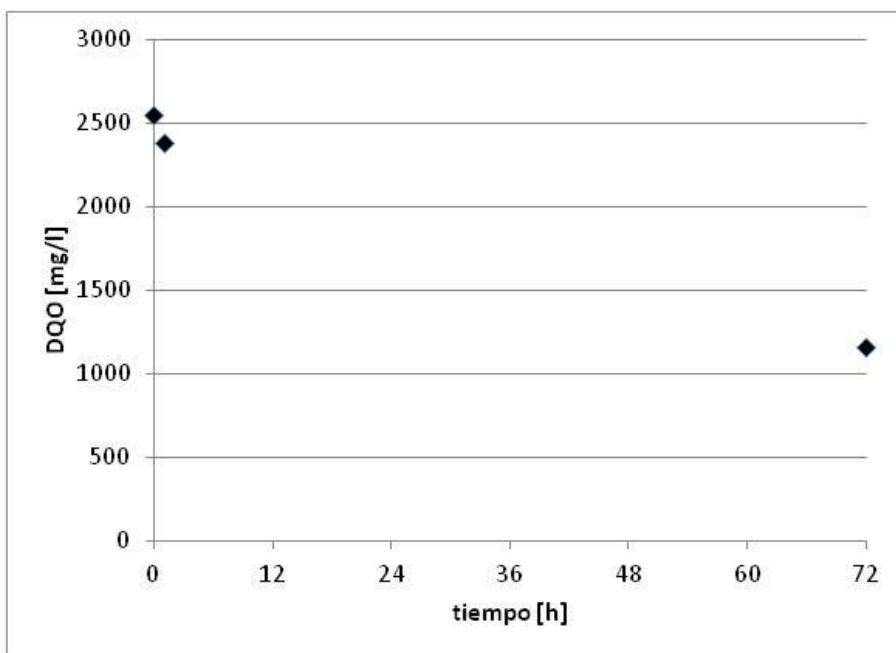


Figura 23: Ensayo Laboratorio 18: Cinética DQO para tratamiento de efluente frío (15 °C) (hasta 72h)

Se observa el bajo porcentaje de degradación en la muestra correspondiente a 1 h de reacción (6%) producto de la baja temperatura de la muestra. Sin embargo la degradación a 72 h es de 54%, acorde a los valores obtenidos previamente para las mismas condiciones de ensayo.

En este ensayo también se comparó la degradación a largo plazo (72 h) de muestras homogéneas y de sobrenadante.

Tabla 26: Ensayo comparativo de degradación a 72 h en muestras de sobrenadante y homogéneas

Muestra	DQO[mg/l]
Efluente	2546
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + 3NaCO ₃ sobrenadante	840
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + 3NaCO ₃ homogéneo	1160

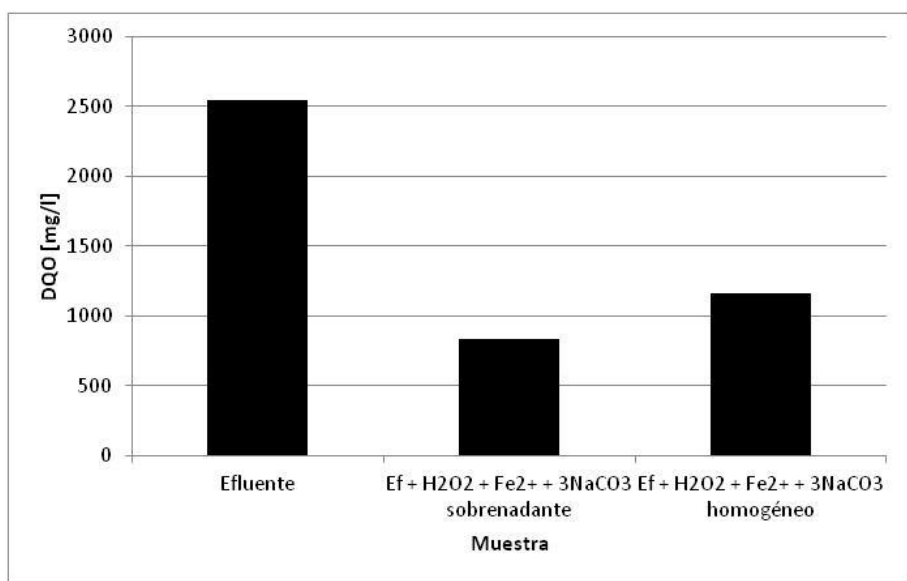


Figura 24: Ensayo comparativo de degradación a 72 h en muestras de sobrenadante y homogéneas

Se observó una mayor degradación en el sobrenadante (67%), lo que resulta acorde con lo mencionado previamente, de que al homogenizar la muestra el valor de DQO obtenido es el representativo de la reacción global, dando una degradación de 54% que indica la eficiencia real del proceso.

De manera similar, se comparó la degradación a largo plazo (72 h) de muestras homogéneas y de sobrenadante, correspondientes al ensayo realizado sobre el efluente filtrado y adicionando el peróxido de manera pulsada (Ensayo 17).

Tabla 27: Ensayo comparativo de degradación a las 72 h en muestras de sobrenadante y homogéneas de ensayo con efluente filtrado y edición de peróxido pulsado.

Muestra	DQO[mg/l]
Efluente filtrado	2840
Ef filtrado + H ₂ O ₂ PULSO + Fe ²⁺ + 3NaCO ₃ sobrenadante	920
Ef filtrado + H ₂ O ₂ PULSO + Fe ²⁺ + 3NaCO ₃ homogéneo	980

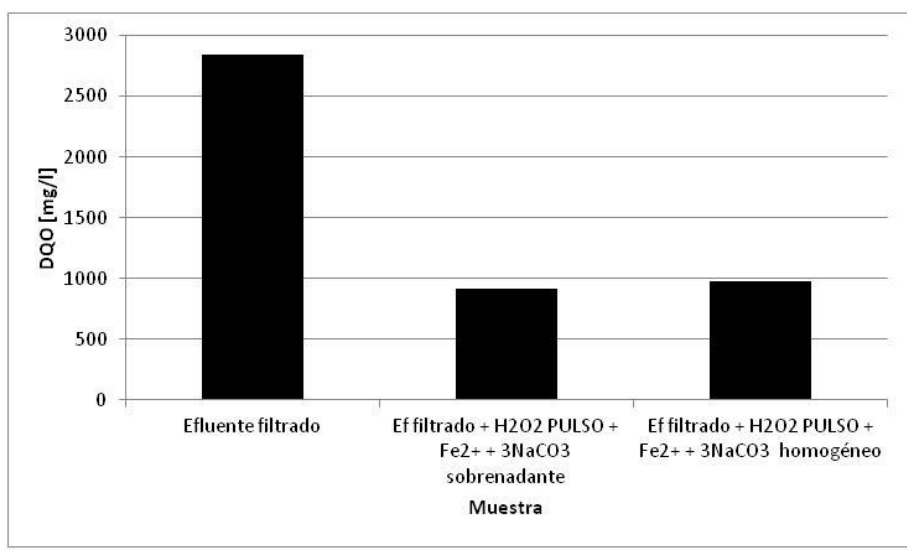


Figura 25: Ensayo comparativo de degradación a las 72 h en muestras de sobrenadante y homogéneas de ensayo con efluente filtrado y edición de peróxido pulsado.

Una vez más se observó una mayor degradación en el sobrenadante (68%), frente a una degradación del 65% en la muestra homogénea. La diferencia en este caso es menor producto de la filtración inicial del efluente que resultó en una mayor eficiencia del proceso global.

Ensayo Laboratorio 19

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (100 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 1,24 \text{ h}$; Agitación = 1 h; $DQO_{\text{inicial}} = 2832 \text{ mg/l}$; Procedencia muestra: P4.

Se ensayó la cinética de disminución del valor de DQO empleando peróxido a 100 vol.

Tabla 28: Ensayo Laboratorio 19: Cinética DQO para tratamiento con peróxido 100 vol. Muestras con inhibidor (carbonato)

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2832
Fenton 25 °C c/ Na_2CO_3	1	1982
Fenton 25 °C c/ Na_2CO_3	24	957

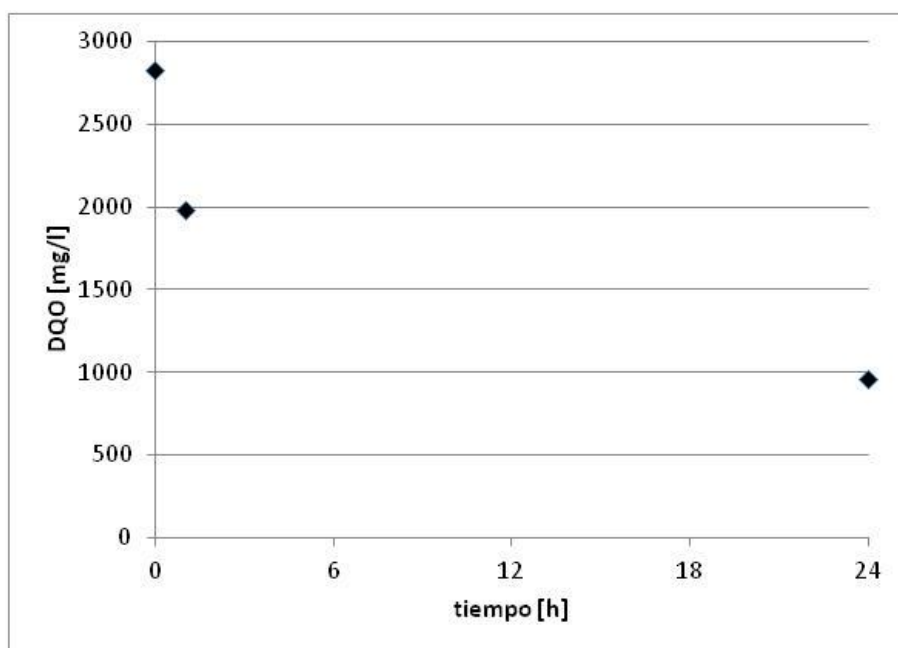


Figura 26: Ensayo Laboratorio 19: Cinética DQO para tratamiento con peróxido 100 vol

Se observó una degradación del 30% luego de 1 h de reacción y una degradación del 66% luego de 24 h. Se destaca este resultado ya que, habiendo aumentado la concentración del peróxido en 200 veces, se logró una excelente respuesta del sistema, con una degradación incluso superior a la lograda en ensayos con menores concentraciones del peróxido. Esto reviste gran interés en el posterior escalado ya que habitualmente la disponibilidad de peróxido industrial es a elevadas concentraciones.

Ensayo Laboratorio 20

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (100 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 25 °C; t = 1,24 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2832 mg/l.

El objetivo de este ensayo fue determinar la influencia y necesidad de adición del inhibidor (carbonato) a las muestras para la determinación del parámetro DQO en ensayos del proceso Fenton realizados con peróxido 100 vol.

Tabla 29: Ensayo Laboratorio 20: Cinética DQO para tratamiento con peróxido 100 vol. Muestras sin inhibidor (carbonato)

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2832
Fenton 25°C s/ Na ₂ CO ₃	1	2680
Fenton 25°C s/ Na ₂ CO ₃	24	1208

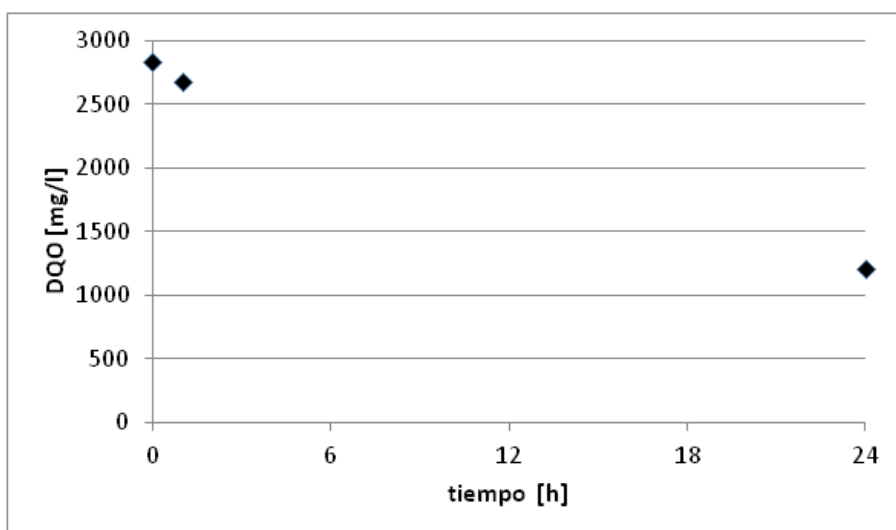


Figura 27: Ensayo Laboratorio 20: Cinética DQO para tratamiento con peróxido 100 vol. Muestras sin inhibidor (carbonato)

Se puede apreciar que empleado la misma muestra de lixiviado y las mismas condiciones de proceso los valores de degradación difieren con aquellos del Ensayo 19. Nuevamente, esta reducción en los valores de degradación de DQO no debe interpretarse como resultado de una menor eficiencia del proceso, sino que la presencia del peróxido remanente en solución, al no estar inhibido con carbonato, interfiere con la determinación del parámetro DQO, incrementando su valor.

En este sentido, se realizó la comparación de la influencia del carbonato, en términos porcentuales, sobre el valor del parámetro DQO luego de 24 horas de tratamiento.

Tabla 30: Comparativa de degradación a 25°C, influencia del carbonato.

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2832
Fenton 25 °C c/ Na ₂ CO ₃	24	957
Fenton 25 °C s/ Na ₂ CO ₃	24	1208

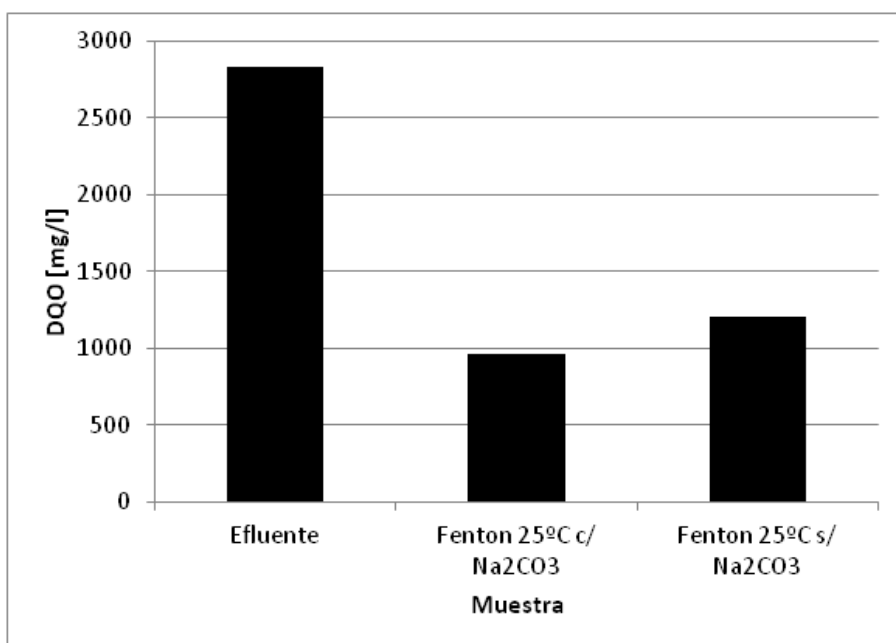


Figura 28: Comparativa de degradación a 25 °C, influencia del carbonato.

Luego de 24 h de proceso es posible inferir la presencia de peróxido en el sistema, evidenciado por la diferencia del 9% de degradación entre muestras con carbonato (inhibida) y sin carbonato (no inhibida).

Ensayo Laboratorio 21

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (100 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 40 °C; t = 1,24 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2832 mg/l.

Una de las oportunidades que brindan los procesos industriales es el aprovechamiento energético mediante la integración de las diferentes operaciones y procesos con los que se cuenta. Se encuentra reportado en la bibliografía que la aplicación del proceso Fenton a temperaturas en torno a los 40 °C mejoran los resultados. Se realizaron ensayos cinéticos a 40 °C.

Tabla 31: Ensayo Laboratorio 21: Cinética DQO en ensayo a 40 °C. Muestras con inhibidor (carbonato)

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2832
Fenton 40 °C` c/ Na ₂ CO ₃	1	1038
Fenton 40 °C` c/ Na ₂ CO ₃	24	941

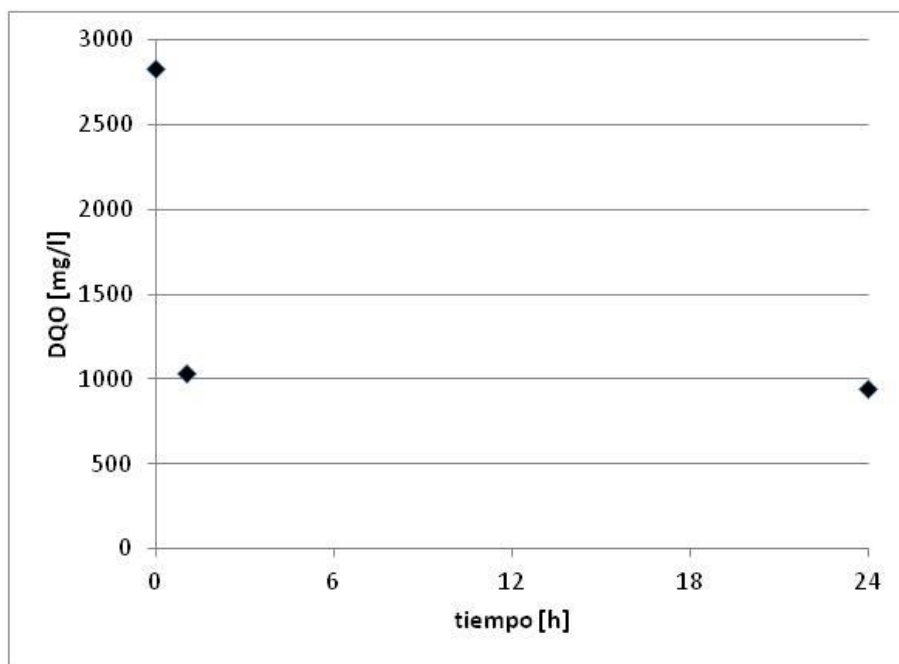


Figura 29: Ensayo Laboratorio 21: Cinética DQO en ensayo a 40 °C. Muestras con inhibidor (carbonato)

Se halló una elevada degradación (63%) luego de sólo una hora de proceso, sin una mejora sustancial luego de 24 h.

Ensayo Laboratorio 22

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (100 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 40 °C; t = 1, 24 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2832 mg/l.

Se evaluó la cinética del proceso a 40 °C, tomando muestras luego de 1 y 24 h de tratamiento, sin inhibición.

Tabla 32: Ensayo Laboratorio 22: Cinética DQO en ensayo a 40 °C. Muestras sin inhibidor (carbonato)

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2832
Fenton 40 °C s/ Na ₂ CO ₃	1	1850
Fenton 40 °C s/ Na ₂ CO ₃	24	996

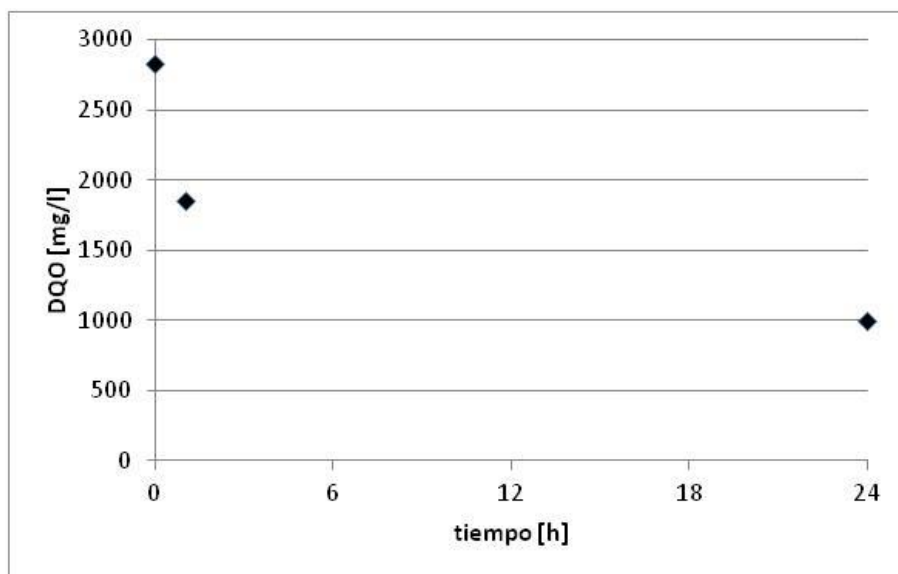


Figura 30: Ensayo Laboratorio 22: Cinética de degradación a 40 °C, efluente sin carbonato

Se evidenció que la cinética del proceso, con degradaciones del orden del 65% luego de 24 horas de proceso.

En este sentido, se realizó la comparación de la influencia del carbonato sobre el valor del parámetro DQO luego de 24 h de tratamiento para ensayos realizados a escala piloto a 40 °C.

Tabla 33: Comparativa de degradación a 40 °C, a 24 h. Influencia del carbonato

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2832
Fenton 40 °C c/ Na_2CO_3	24	941
Fenton 40 °C s/ Na_2CO_3	24	996

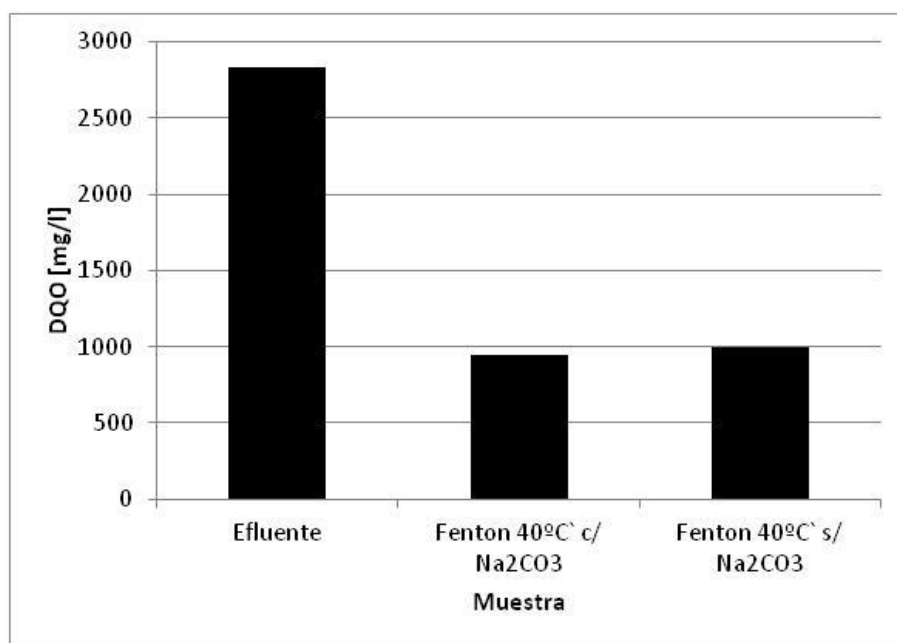


Figura 31: Comparativa de degradación a 40 °C, a 24 h. Influencia del carbonato

Luego de 24 h de proceso es posible inferir la presencia de una pequeña cantidad de peróxido remanente en el sistema, evidenciado por la diferencia del 2% de degradación entre muestra con carbonato (inhibida) y la muestra sin carbonato (no inhibida).

Se realizó la determinación de DQO del sobrenadante del proceso luego de 24 h, evaluando la necesidad de inhibición del peróxido remanente (si hubiera) con carbonato.

Tabla 34: Comparativo de degradación a 40 °C, a 24 h. Influencia del carbonato en muestras de sobrenadante

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2832
Fenton 40 °C sobrenadante s/ Na ₂ CO ₃	24	706
Fenton 40 °C sobrenadante c/ Na ₂ CO ₃	24	643

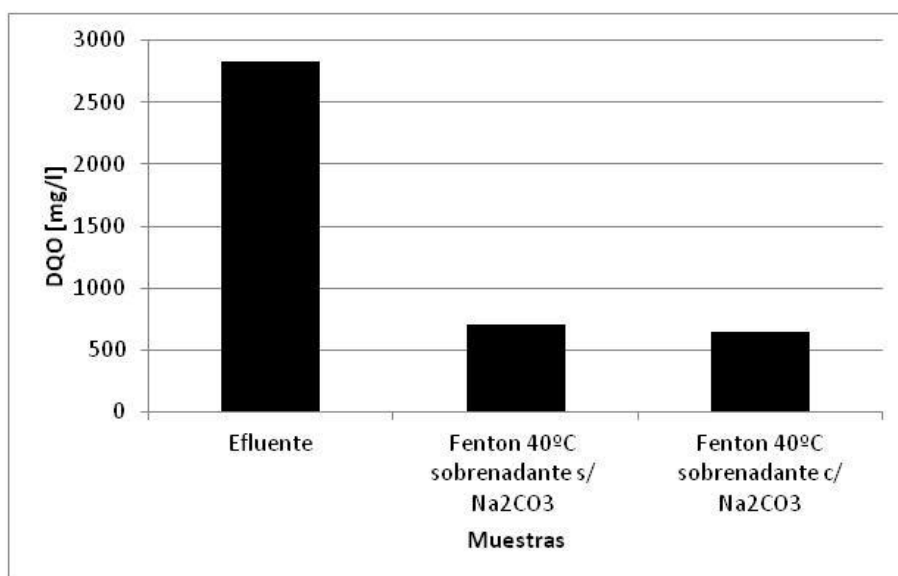


Figura 32: Comparativo de degradación a 40 °C, a 24 h. Influencia del carbonato en muestras de sobrenadante

Los valores de DQO del sobrenadante se ubican en torno al 75% lo que representa una degradación significativa del efluente. Por otra parte, la mínima diferencia entre la muestra inhibida y sin inhibir indicaría que prácticamente la totalidad del peróxido fue consumido en el proceso.

Se comparó la degradación luego de 24 h, sobre muestras con y sin inhibición, lograda realizando el proceso Fenton a diferentes temperaturas, 25 y 40 °C.

Tabla 35: Influencia de la temperatura sobre la degradación de DQO

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2832
Fenton 25 °C s/ Na ₂ CO ₃	24	1208
Fenton 25 °C c/ Na ₂ CO ₃	24	957
Fenton 40 °C s/ Na ₂ CO ₃	24	996
Fenton 40 °C c/ Na ₂ CO ₃	24	941

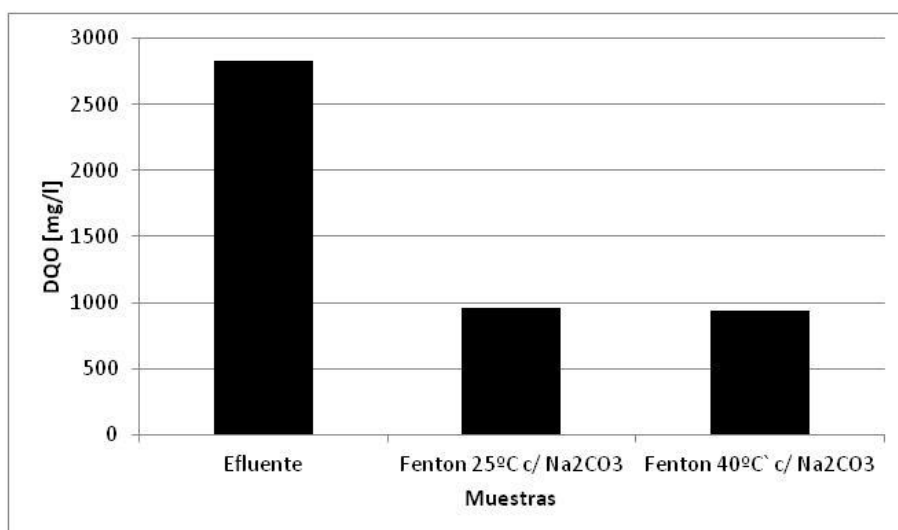


Figura 33: Influencia de la temperatura sobre la degradación de DQO

Se pudo observar que la degradación a diferentes temperaturas es prácticamente la misma luego de 24 h. Sin embargo, se destaca de los ensayos de degradación a 1 h los valores que indicarían que, si bien el proceso no se ve afectado por la temperatura a las 24 h, un incremento de la temperatura de 25 a 40 °C duplicaría la velocidad del proceso durante la primera hora.

Poder reducir los tiempos de proceso siempre es bien recibido en toda operación, sin embargo implican costos asociados a la instalación de sistema de calefacción o aprovechamientos o usos de energía no previstos. Destacando las bondades de operar el proceso Fenton a 40 °C y teniendo en cuenta los costos iniciales y de explotación asociados al calentamiento del lixiviado, se optó en esta instancia por continuar el desarrollo del proyecto a temperatura ambiente (25 °C).

IV.III. Aspectos experimentales más relevantes – Escala Laboratorio

En términos generales, los ensayos se pudieron realizar según lo planificado. Los reactivos empleados fueron:

Tabla 36. Reactivos empleados en Escala Laboratorio

	Reactivo	Fórmula	Calidad	Marca
Sal de Fe ²⁺	Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Analítica	Dalton®
Oxidante	Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	Medicinal	Delva® o Alfaparf®
Acidificante	Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Analítica, 98%	Cicarelli® o Anedra®
Inhibidor	Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	Analítica	Biopack®

La presencia de Alquil Benceno Sulfonatos (ABS, tensioactivos, detergentes) produjo la generación de espuma durante la acidificación del lixiviado y la adición del peróxido. Esta espuma en algunos casos dificultaba la incorporación del ácido y permanecía formada por varios minutos antes de integrarse.



Figura 34: Formación de espuma durante la acidificación y adición del peróxido al lixiviado

El reactivo empleado para la inhibición del proceso Fenton, carbonato de sodio, resultó adecuado y permitió la determinación del valor de DQO sin interferencias con el peróxido.



Figura 35: Inhibición de muestra de corto tiempo (< 3 h) para la determinación de DQO.

Independientemente de la determinación de diversos parámetros y las mejoras mencionadas, de destaca la marcada reducción del color del lixiviado, de una coloración muy oscura y opaco (no permite el paso de la luz) del lixiviado sin tratar a una amarillenta y traslúcida (Figura 36).

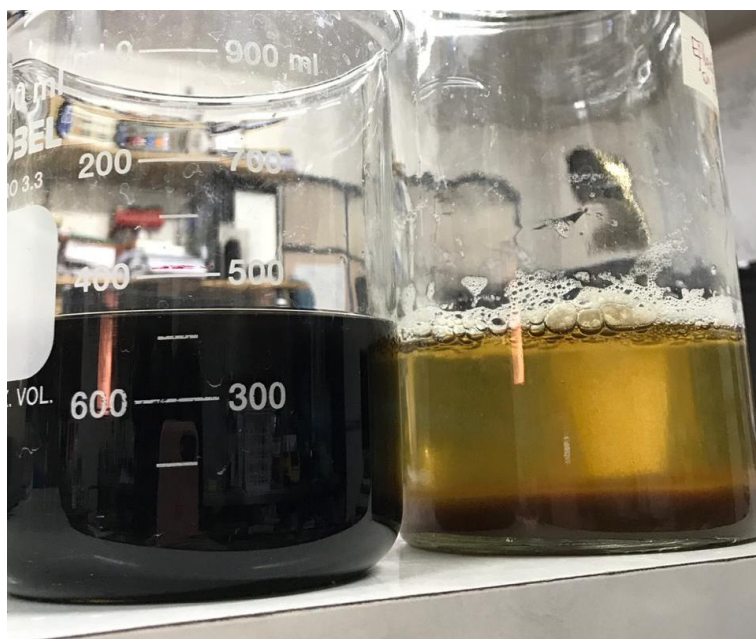


Figura 36: Variación de la coloración del lixiviado tras aplicación de tecnología Fenton

IV.IV. Eficiencias globales – Escala Laboratorio

Las eficiencias promedio logradas durante la Escala Laboratorio se resumen en la Tabla 37. Puede observarse que se consignan los ensayos desde el Ensayo 5, dado que los ensayos previos fueron realizados con blancos de agua para evaluar influencias de reactivos en la determinación analítica de la DQO.

Tabla 37: Resumen de resultados de la Etapa I – Escala Laboratorio.

ENSAYO	ETAPA LABORATORIO	
	DQO [mg/l]	DEGRADACIÓN (%)
Ensayo 5		
Inicial	2500	21%
Final	1982	
Ensayo 6		
Inicial	2500	21%
Final	1982	
Ensayo 8		
Inicial	3208	43%
Final	1819	
Ensayo 9		
Inicial	3208	47%
Final	1691	
Ensayo 10		
Inicial	2332	46%
Final	1259	
Ensayo 11		
Inicial	1630	81%
Final	310	
Ensayo 12		
Inicial	2215	52%
Final	1071	
Ensayo 13		
Inicial	2215	75%
Final	562	
Ensayo 14		
Inicial	2215	76%
Final	542	
Ensayo 15		
Inicial	2840	41%
Final	1665	
Ensayo 16		
Inicial	2840	49%
Final	1452	
Ensayo 17		
Inicial	2840	65%
Final	980	
Ensayo 18		
Inicial	2546	54%
Final	1160	
Ensayo 19		
Inicial	2832	66%
Final	957	

Ensayo 20		
Inicial	2832	57%
Final	1208	
Ensayo 21		
Inicial	2832	67%
Final	941	
Ensayo 22		
Inicial	2832	77%
Final	643	
Promedio Inicial	2613	55%
Promedio Final	1190	
Máximo	1982	81%
Mínimo	310	21%

Se puede apreciar que se logró una reducción promedio de la DQO del del 55%, lo que resulta sumamente promisorio para el escalado, además del mencionado cambio de color del efluente, que constituye un parámetro de relevante importancia ambiental

El análisis de la influencia de cada variable sobre la eficiencia del proceso fue presentada al final de cada uno de los ensayos presentados, en tanto que en base a los resultados de la escala laboratorio se definieron las condiciones iniciales para la realización de los ensayos a escala piloto, a saber: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Acidificante: ácido sulfúrico; T = 25 °C; Agitación = 1 h.

IV.V. Conclusiones Etapa I – Escala Laboratorio

- Se logró ejecutar completamente la Etapa I – Escala Laboratorio, realizando un total de 22 ensayos.
- Las técnicas analíticas, incluida la inhibición con carbonato de sodio para muestras tomadas a tiempos cortos (< 3 h), resultaron adecuadas.
- Se determinó la influencia de las variables sobre la eficiencia del tratamiento de lixiviados por proceso Fenton.
- Si bien el incremento de temperatura permitió mejorar la eficiencia del proceso supone un incremento en los costos de tratamiento, que podría tornarse significativo a mayores escalas. Se recomienda su ponderación cuando el proceso muestre incapacidad de lograr eficiencias requeridas a temperatura ambiente.

- El seguimiento del proceso por muestras tomadas a tiempos de 0 (efluente crudo), 1, 2 y 24 h permite establecer el perfil de la reacción. Tiempos mayores (48 h, incluso 72 h) permitirían definir condiciones de equilibrio (o condición final del proceso).
 - Se lograron reducciones de DQO, como parámetro que permite evaluar la descontaminación global lograda, que promedió el 55%.
 - La presencia de espumas durante el tratamiento plantea la necesidad de incorporación de sustancias antiespumantes en escalas mayores, principalmente en escala planta, instancia en la cual se deberá ponderar su incorporación como parte de los costos de reactivos.
 - Las condiciones de partida para la realización de los ensayo de la Etapa II – Escala Piloto son: **$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 50$; $\text{pH} = 3$ UpH; Acidificante: ácido sulfúrico; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Agitación = 1 h.**
-

V. ESTUDIO DE ESCALADO. ETAPA II – ESCALA PILOTO

Las condiciones de partida para la realización de los ensayo de la Etapa II – Escala Piloto quedaron definidas en la Etapa I – Escala Laboratorio, del siguiente modo: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; $pH = 3$ UpH; Acidificante: ácido sulfúrico; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Agitación = 1 h.

En estos términos y evaluando el comportamiento de las variables con incremento de escala de Laboratorio a Piloto, se ejecutaron los ensayos a escala piloto en su totalidad, superando el número de ensayos previstos en el contrato. Adicionalmente, durante el desarrollo de este apartado podrán observarse estudios adicionales realizados a escala laboratorio (identificados bajo la distinción “Prueba laboratorio”), producto de la retroalimentación entre las etapas de escalado, que surgieron en respuesta al análisis de alternativas del proceso de escalado de la tecnología y las condiciones contextuales del emplazamiento. La retroalimentación entre las etapas es indispensable para la comprensión del proceso y el comportamiento del mismo por escalado, que permitirá una operación robusta de la planta tanto en condiciones estacionarias como ante perturbaciones.

V.I. Evaluación del escalado. Condiciones de escalabilidad

En el contexto del presente proyecto, algunos de los aspectos que tuvieron en cuenta para realizar un exitoso escalado fueron la relación de aspecto y geometría de reactor, materiales constructivos del reactor, modo de agitación, identificación del volumen adecuado para el escalado y ajustar el protocolo a los requerimientos de la nueva escala. Además, se consideraron aspectos de equipamiento, no solo por la disponibilidad actual y futura sino a consideración de la perspectiva de implementación de la tecnología, en cuanto a costos de instalación y explotación.

Con respecto al reactor, se optó por mantener la **geometría cilíndrica** y relación de aspecto empleada en la escala laboratorio. Específicamente, la **relación de aspecto** del volumen de reacción (alto/diámetro) se mantuvo **en torno a 1**. Por otra parte, se definió que la agitación pasaría de ser mecánica (agitador magnético) a **agitación hidráulica** por recirculación del líquido en tratamiento, disponiendo la succión y la impulsión próximas al fondo del reactor a fin de garantizar la mezcla del sistema. El material constructivo del reactor, al igual que el material de vidrio empleado a escala laboratorio, debió ser inerte a las condiciones de ensayo y, además, reportar resistencia mecánica suficiente frente a su manipulación y requerimientos del proceso (bombeo, sujeción). **El material seleccionado fue PEAD** (polietileno de alta densidad).

Para interpretar adecuadamente los resultados de escala piloto **se requirió** realizar un primer ensayo (**pre-escalado**) empleando un reactor de 20 L de volumen útil y 10 L de volumen de reacción, manteniendo relación de aspecto (relación

alto/diámetro ≈ 1), resultando un **factor de escalado igual a 10**. Como puede observarse en la discusión de resultados, este pre-escalado brindó una buena respuesta de escalado y permitió continuar el escalado sin inconvenientes. Para todos los siguientes ensayos a escala piloto, se empleó un tanque de 200 L para garantizar que la **operación con 100 L a escala piloto** no produzca derrame de la espuma generada durante la adición de los reactivos. **Esto implica un factor de escalado del pre-escalado a piloto de 10 y de laboratorio a piloto de 100.**

El sistema quedó montado del siguiente modo:



Figura 37: Montaje de equipamiento a Escala Piloto

Como reactivos del proceso Fenton se mantuvieron el sulfato ferroso como fuente de iones Fe^{2+} , el peróxido de hidrógeno como oxidante. Además, se continuó empleando el carbonato de sodio como inhibidor, vista la efectividad operativa y analítica lograda en las determinaciones llevadas adelante en la Escala Laboratorio. A las determinaciones analíticas DQO, DBO y N-NH_3 realizadas en Etapa I – Escala Laboratorio, **se adicionaron nuevos parámetros de calidad y tratamiento**: los parámetros **ABS** (en normativa y que genera espumas), **Mn** (en normativa y de interés de remoción) y **Fe soluble** (seguimiento del parámetro vista la adición como reactivo Fenton).

El protocolo de ensayo fue adaptado a la escala piloto y se desarrolla en el apartado siguiente.

V.II. Realización de ensayos a escala piloto

A continuación se desarrolla el protocolo general empleado para la realización de los ensayos a escala piloto del proceso Fenton, adaptado del protocolo correspondiente a la escala laboratorio. Como los ensayos a escala piloto se realizaron en las instalaciones de la Planta de Lixiviados del Relleno Sanitario Zona Sur (ubicado en la localidad de Fachinal), el protocolo contempla la necesidad de movilidad y traslado desde las instalaciones de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la UNaM (situada en la ciudad de Posadas). Este protocolo es empleado como lista de verificación previa a cada uno de los ensayos en cada lugar de trabajo.

Protocolo de ensayos escala piloto

En Instalaciones Facultad:

- Establecer los objetivos del ensayo.
- Definir el nivel de las variables de proceso, acorde objetivo.
- Lista de verificación de material de laboratorio, elementos de seguridad, instrumental y accesorios que son necesarios transportar para los ensayos piloto.

En Instalaciones Relleno Sanitario:

- Instalar y acomodar material de laboratorio requerido para muestreos y registros.
- Verificar estado de los servicios requeridos.
- Instalar equipamiento, montaje.
- Prever y verificar dosificación de reactivos.
- Llenar reactor con muestra de efluente (requiere bombeo).
- Tomar muestra inicial.
- Iniciar agitación (con agitador de pie o por recirculación según corresponda).
- Medir y registrar pH.
- Incorporar sal de Fe.
- Medir y registrar pH.
- Ajustar pH mediante adición de ácido.
- Medir y registrar pH.
- Simultáneamente, iniciar temporizador e incorporar peróxido.
- Tomar muestras según requerimientos (volumen y tiempo), hasta finalizar el tiempo de ensayo. (Se mantiene la aclaración de posibilidades de muestreo a largo plazo, realizada para la escala de laboratorio).

- Colocar muestras en frascos rotulados, destinados a determinaciones analíticas de parámetros (excepto DQO).
- Muestras DQO hasta 3 h:
 - Incorporar a la muestra el inhibidor inmediatamente.
 - Llevar a placa calefactora hasta cumplir temperatura-tiempo.
 - Dejar enfriar.
 - Colocar muestra en frasco rotulado.
 - Llevar a laboratorio para determinación analítica.
- Limpieza de material.
- Revisión del estado del equipamiento.
- Disposición del lugar del ensayo según requerimientos de la planta.

Ensayos escala piloto

Se adicionaron los **reactivos** del proceso Fenton (sales Fe^{2+} y H_2O_2). La sal empleada para adicionar Fe^{2+} fue sulfato ferroso heptahidratado (Biopack®, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Se utilizó peróxido (Delva® o Alfaparf®, H_2O_2) en las concentraciones indicadas en “condiciones” de cada ensayo. Para acidificar el lixiviado se empleó ácido sulfúrico (Cicarelli® o Anedra®, H_2SO_4) y carbonato de sodio (Biopack®, Na_2CO_3) como inhibidor del peróxido para poder realizar las determinaciones analíticas. Los aspectos generales del **muestreo** y referencias específicas se hallan desarrollados en Anexo I.

Se realizaron 18 ensayos totales, **15 a escala piloto** y 3 adicionales a escala laboratorio, para determinar influencia de diferentes parámetros durante el proceso de escalado. Las desviaciones del punto óptimo resultado del escalado fueron determinadas por el método factor a factor, realizando los ensayos siguientes:

1. Pre-escalado 10 L. Cinética de degradación DQO hasta 3 h
2. Cinética de degradación DQO hasta 48 h
3. Cinética de degradación DQO con agitación constante hasta 48 h
4. Cinética de degradación DQO del sobrenadante separado luego de 1 h de reposo
5. Cinética de degradación DQO de lodos separados luego de 1 h de reposo
6. Evaluación de la eficiencia de tratamiento con diferentes concentraciones volumétricas (vol.) de H_2O_2
7. Evaluación de la eficiencia de tratamiento en muestras de sobrenadante y homogenizada
8. Cinética de degradación DQO - 100 L.
9. Prueba Laboratorio. Influencia del antiespumante en la DQO del efluente
10. Degradación DQO a 24 h con tratamiento Fenton empleando antiespumante

11. Prueba Laboratorio. Influencia del uso de diferentes ácidos en la degradación de DQO
12. Degradación DQO a 24 h con tratamiento Fenton empleando ácido fosfórico
13. Degradación DQO a 24 h con tratamiento Fenton empleando ácido sulfúrico
14. Evaluación de la interacción del antiespumante con cada tipo de ácido: ácido sulfúrico y ácido fosfórico
15. Cinética de degradación DQO empleando peróxido de 200 vol
16. Evaluación de la eficiencia de tratamiento con diferentes muestra inicial del efluente
17. Cinética de degradación DQO en ensayo sin agitación
18. Prueba Laboratorio. Influencia de la relación $[H_2O_2]/[Fe]$ en la eficiencia del tratamiento

Se describen a continuación las condiciones empleadas en cada ensayo, que fueron determinadas mayormente en base a los resultados a escala laboratorio y propias del escalado situado, por ejemplo incorporando la condición de uso de antiespumante o la utilización de un reactivo de acidificación diferente. Se presentan y discuten brevemente los resultados de cada uno de los ensayos.

Ensayo Piloto 1. Pre-escalado 10 L

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (100 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 25 °C; t = 0, 1, 2, 3 h; Agitación = 3 h; DQO_{inicial} = 2423 mg/l; Antiespumante = no; Procedencia muestra: P5.

Se realizó una cinética del proceso, tomando muestras del efluente homogéneo (incluye lodos y sobrenadante) temporalmente equiespaciadas a 0, 1, 2 y 3 h empleando peróxido de 100 vol.

Tabla 38: Ensayo Piloto 1: Cinética de degradación. Pre-escalado 10 L

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2423
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} c/ agitación	1	1678
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+}	2	1361
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+}	3	1156

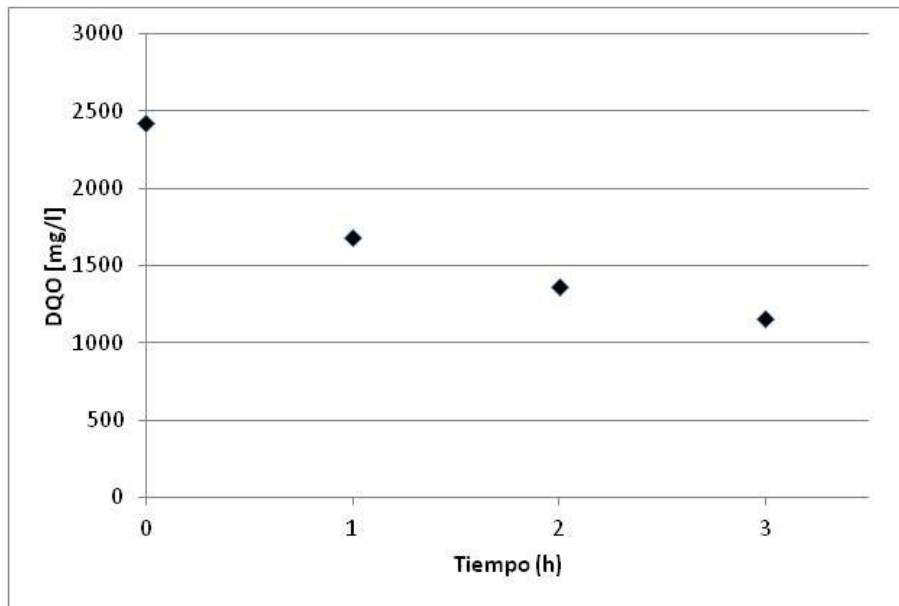


Figura 38: Ensayo Piloto 1: Cinética de degradación. Escalado 10 L

Se evidenció una disminución progresiva del valor de DQO hasta lograr una degradación del 52% luego de 3 h. Esta curva puede ser ajustada satisfactoriamente con un decrecimiento exponencial del tipo $y = e^{-A \cdot t}$, con un $R^2 > 0,96$; donde y es el valor de DQO a tiempo t dividido la DQO a $t=0$ (DQO/DQO_0) y el valor ajustado de $A = 0,28$.

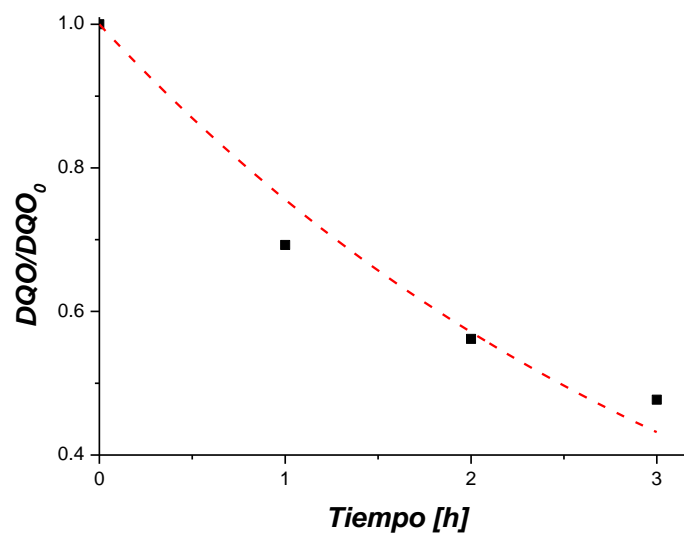


Figura 39: Ajuste de curva de degradación: $y = e^{-A \cdot t}$. $R^2 > 0,96$

Ensayo Piloto 2

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 24, 48 \text{ h}$; Agitación = 1 h; $DQO_{\text{inicial}} = 2850 \text{ mg/l}$; Antiespumante = no; Procedencia muestra: P5.

Se evaluó la cinética de la degradación de la DQO hasta 48 h dada la posibilidad en planta de dejar continuar la reacción en una cámara de afino. El ensayo se realizó en las condiciones citadas previamente manteniendo la agitación durante 1 h y luego dejándolo en reposo hasta 48 h. La DQO se evaluó en muestras homogéneas.

Tabla 39: Ensayo Piloto 2: Cinética de degradación DQO hasta 48 h de la muestra homogenizada

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2850
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} Agitado 1 hora. Reposo. Homogenizado	24	1062
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} Agitado 1 hora. Reposo. Homogenizado	48	1032

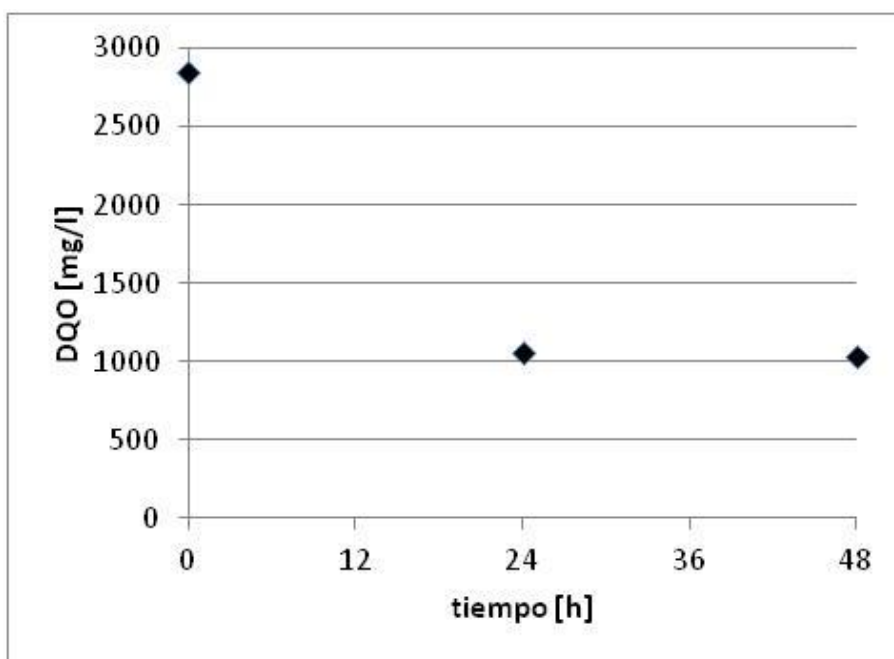


Figura 40: Ensayo Piloto 2: Cinética de degradación DQO hasta 48 h de la muestra homogenizada

Se alcanzó un 63% de degradación a las 24 h de reacción en reposo, que no aumentó con el tiempo hasta 48 h, indicando que 24 h podría ser un tiempo de residencia razonable de contacto en reposo.

Adicionalmente, la DQO se evaluó en muestras de sobrenadante.

Tabla 40: Ensayo Piloto 2: Cinética de degradación DQO hasta 48 h de la muestra sobrenadante

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2850
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ Agitado 1 hora. Reposo. Sobrenadante	24	535
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ Agitado 1 hora. Reposo. Sobrenadante	48	572

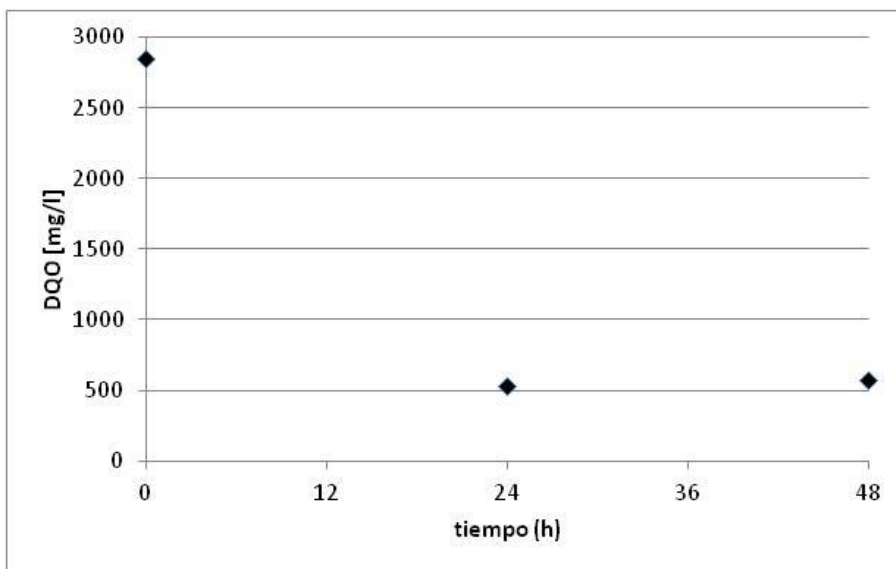


Figura 41: Ensayo Piloto 2: Cinética de degradación DQO hasta 48 h de la muestra sobrenadante

Se alcanzó un 80% de degradación en el sobrenadante a las 24 h de reacción en reposo, que no aumentó con el tiempo hasta 48 h, indicando que 24 h podría ser un tiempo de residencia razonable de contacto en reposo para que luego sobrenadante y lodos puedan seguir sus respectivas líneas de tratamiento.

Se compararon los resultados de la degradación de la DQO a 24 h en muestras homogénea y de sobrenadante.

Tabla 41: Ensayo Piloto 2: Comparativa de degradación a 24 h en muestras de sobrenadante y homogenizada

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2850
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ Agitado 1 hora. Reposo. Sobrenadante	24	535
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ Agitado 1 hora. Reposo. Homogenizado	24	1062

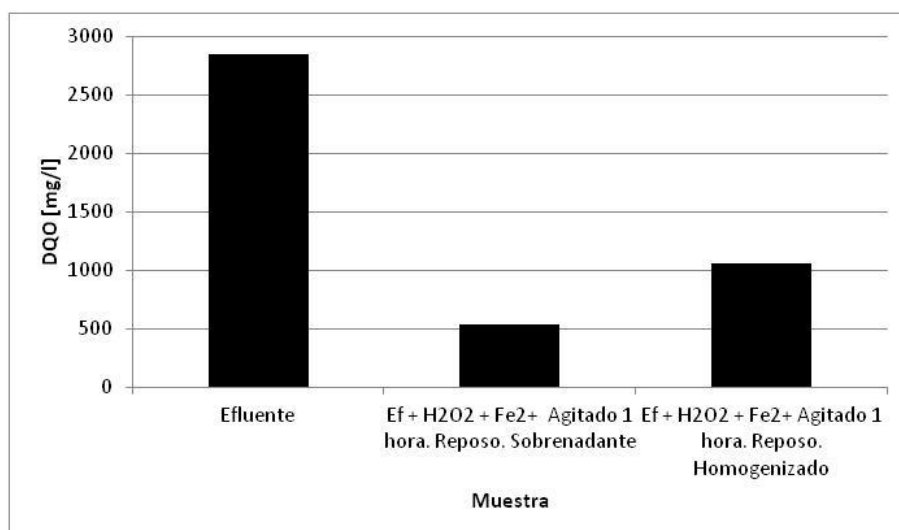


Figura 42: Ensayo Piloto 2: Comparativa de degradación a 24 h de muestras de sobrenadante y homogenizada

Se observó una mayor degradación en el sobrenadante (81%) respecto de la muestra homogénea (63%), lo que indicaría que parte de las sustancias que aportan DQO sedimentan en los lodos, razón por la cual al homogenizar la muestra e incorporar los lodos, el valor de degradación total disminuye.

Se compararon los resultados de la degradación de la DQO a 48 h en muestras homogénea y de sobrenadante.

Tabla 42: Ensayo Piloto 2: Comparativa de degradación a 48 h de muestras de sobrenadante y homogenizada

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2850
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ Agitado 1 hora. Reposo. Sobrenadante	48	572
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ Agitado 1 hora. Reposo. Homogenizado	48	1032

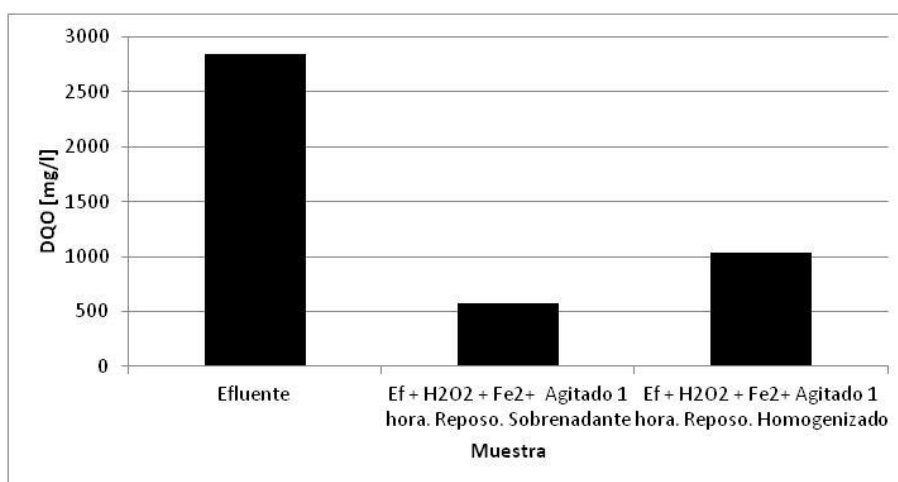


Figura 43: Ensayo Piloto 2: Comparativa de degradación a 48 h de muestras de sobrenadante y homogenizada

El sobrenadante presentó un valor final de DQO en torno a los 600 mg/l, lo que representa una degradación de 80%. Por su parte, la muestra homogénea mostró una degradación del 64%. Esto se halla en consonancia con lo indicado previamente respecto a que las sustancias que aportan DQO sedimentan en los lodos y que el nivel de lodos disminuye a medida que avanza el tiempo del ensayo. Operativamente, en un tren de tratamiento de efluentes, los lodos son retirados y gestionados y los sobrenadantes continúan el proceso de remoción de contaminación.

Ensayo Piloto 3

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 24, 48 \text{ h}$; Agitación = 48 h; $DQO_{\text{inicial}} = 2850 \text{ mg/l}$; Antiespumante = no; Procedencia muestra: P5.

Se evaluó la cinética de la degradación de la DQO en ensayos con agitación constante hasta 48 h, para evaluar la necesidad de mantener la agitación a largo plazo, promoviendo el contacto y disminuyendo posibles limitantes de la reacción por transferencia de masa.

Tabla 43: Ensayo Piloto 3 Cinética de degradación con agitación constante

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2850
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} Agitado constante	24	1226
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} Agitado constante	48	1355

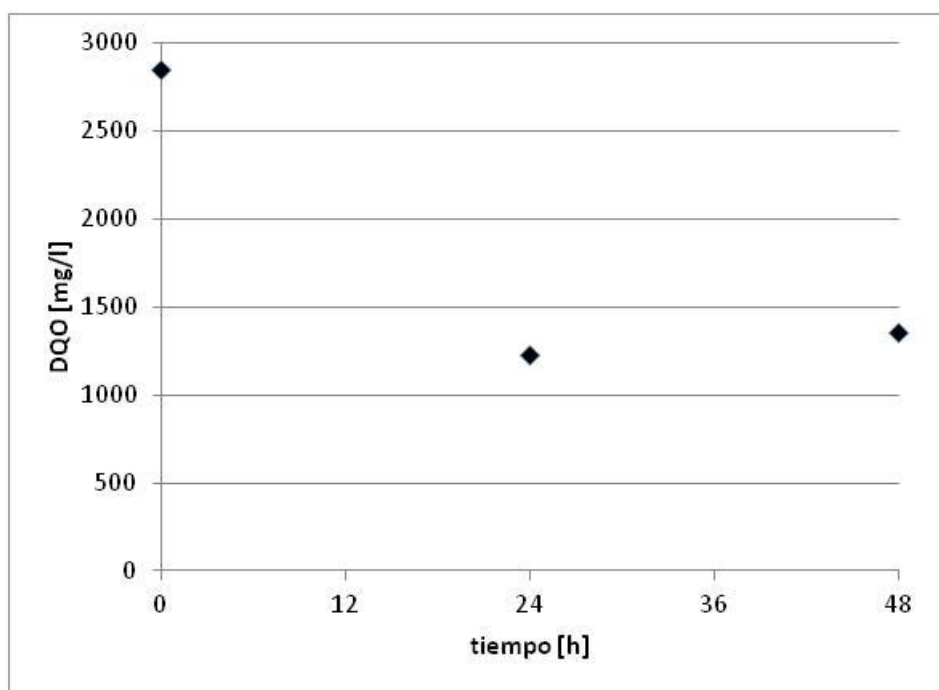


Figura 44: Ensayo Piloto 3 Cinética de degradación con agitación constante

Se observó que no hay mayor degradación con un tiempo prologado de agitación, alcanzándose una degradación media del 55% desde las 24 h de agitación, siendo incluso un valor prácticamente igual a la degradación obtenida con 1 h de agitación en las mismas condiciones de ensayo.

Ensayo Piloto 4

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 24, 48 \text{ h}$; Agitación = 1 h; $DQO_{\text{inicial}} = 2850 \text{ mg/l}$; Antiespumante = no; Procedencia muestra: P4.

En un ensayo con 1 h de agitación, se evaluó la degradación de la DQO del sobrenadante separado del lodo luego de 1 h de reposo, tomando muestras del mismo a 24 y 48 h.

Tabla 44: Ensayo Piloto 4: Cinética de degradación del sobrenadante separado luego de 1 h de reposo

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2850
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} Agitado 1 h, reposo 1 h. Sobrenadante separado	24	758
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} Agitado 1 h, reposo 1 h. Sobrenadante separado	48	661

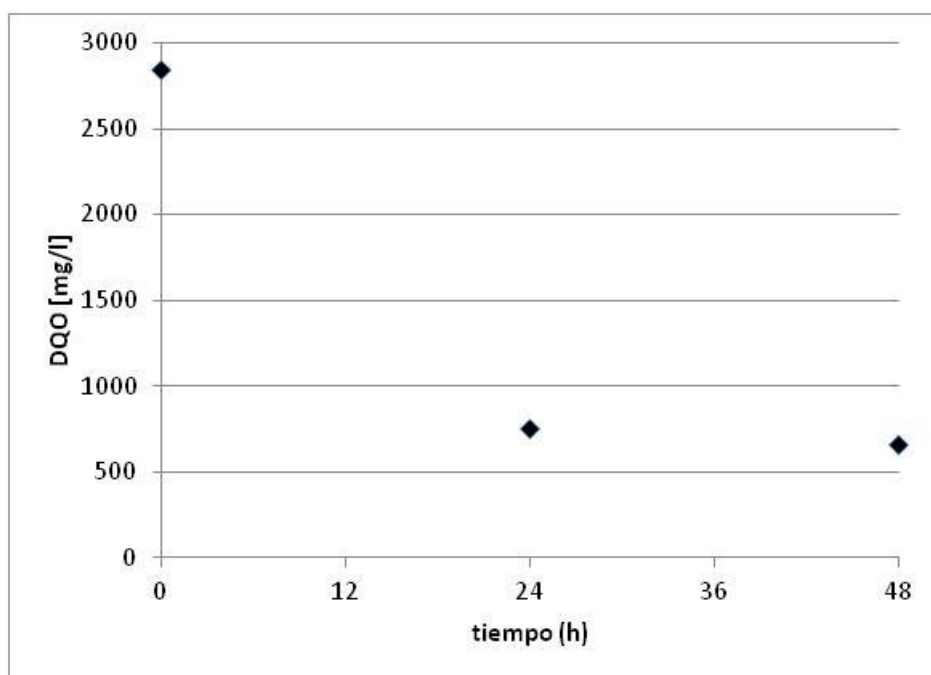


Figura 45: Ensayo Piloto 4: Cinética de degradación del sobrenadante separado luego de 1 h de reposo

Se obtuvieron valores de degradación del 73 y 77% respectivamente. Indicando nuevamente que no serían necesarios tiempos prolongados de contacto y residencia más allá de 24 h.

Ensayo Piloto 5

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (10 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 48 \text{ h}$; Agitación = 1 h; $DQO_{\text{inicial}} = 2850 \text{ mg/l}$; Antiespumante = no; Procedencia muestra: P5.

Se evaluó la degradación que se logra luego de 48 h en los lodos generados en el Proceso Fenton si los mismos son separados luego de finalizado el proceso. Esto es, se realiza el Proceso Fenton durante 1 hora, se deja reposar otra hora, luego se separan los lodos del sobrenadante y finalmente, tras 48 h de reposo, se determina el parámetro de interés.

Tabla 45: Ensayo Piloto 5: Degradación de lodos separados luego de 1 h de reposo

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2850
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} (pH=3). Agitado 1 h, reposo 1 h. Lodos separado	48	2762

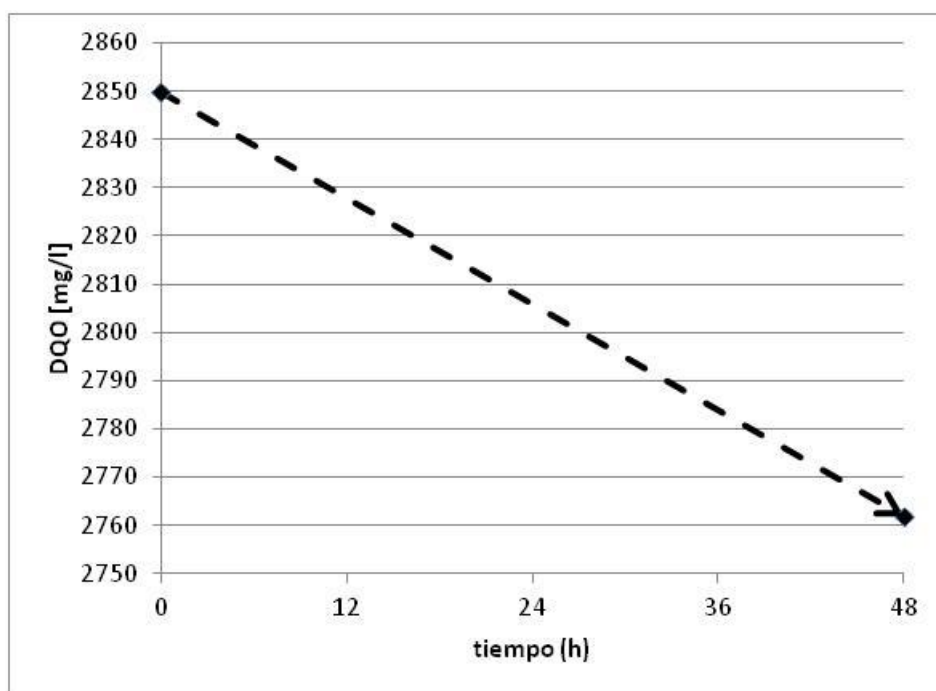


Figura 46: Ensayo Piloto 5: Degradación de lodos separados luego de 1 h de reposo

La primera observación es que los lodos generados en el proceso y separados, redujeron su volumen significativamente durante las 48 h de reposo. Por otra parte, se destaca que los lodos representan una fracción no mayor al 10% del volumen total tratado y que su manejo es parte de una habitual gestión de una planta de tratamiento de efluentes.

Se obtuvo una degradación del 3% en el lodo. Corroborando que las sustancias que aportan DQO sedimentan durante el reposo. Esto justifica la homogenización de muestras para la evaluación de la eficiencia del tratamiento en términos del porcentaje global de degradación.

Ensayo Piloto 6

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (10, 100 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 24 \text{ h}$; Agitación = 1 h; $DQO_{\text{inicial}} = 2930 \text{ mg/l}$; Antiespumante = no; Procedencia muestra: P5.

Una de las variables a considerar durante un proceso de escalado son los costos de los reactivos, cuáles de ellos es conveniente emplear a escala industrial y la concentración de los mismos. En particular, se realizaron ensayos para determinar la influencia de la concentración volumétrica del peróxido (10 vol. vs. 100 vol.) sobre la degradación de la DQO luego de 24 h.

Tabla 46: Ensayo Piloto 6: Comparativo de degradación a las 24 h con diferentes concentraciones volumétricas (vol.) de H₂O₂

Muestra	DQO [mg/l]
Efluente	2930
Efluente + 10 -H ₂ O ₂ + Fe. Agitado 1 h. Reposo 1 h. Sobrenadante	750
Efluente + 100 -H ₂ O ₂ + Fe. Agitado 1 h. Reposo 1 h. Sobrenadante	860
Efluente + 10 -H ₂ O ₂ + Fe. Agitado 1 h. Reposo 1 h. Homogenizado	1717
Efluente + 100 -H ₂ O ₂ + Fe. Agitado 1 h. Reposo 1 h. Homogenizado	1421
Efluente + 100 -H ₂ O ₂ + Fe. Agitado 1 h. Reposo 1 h y separación. Lodos	1118
Efluente + 100 -H ₂ O ₂ + Fe. Agitado 1 h. Reposo 1 h y separación. Sobrenadante	463

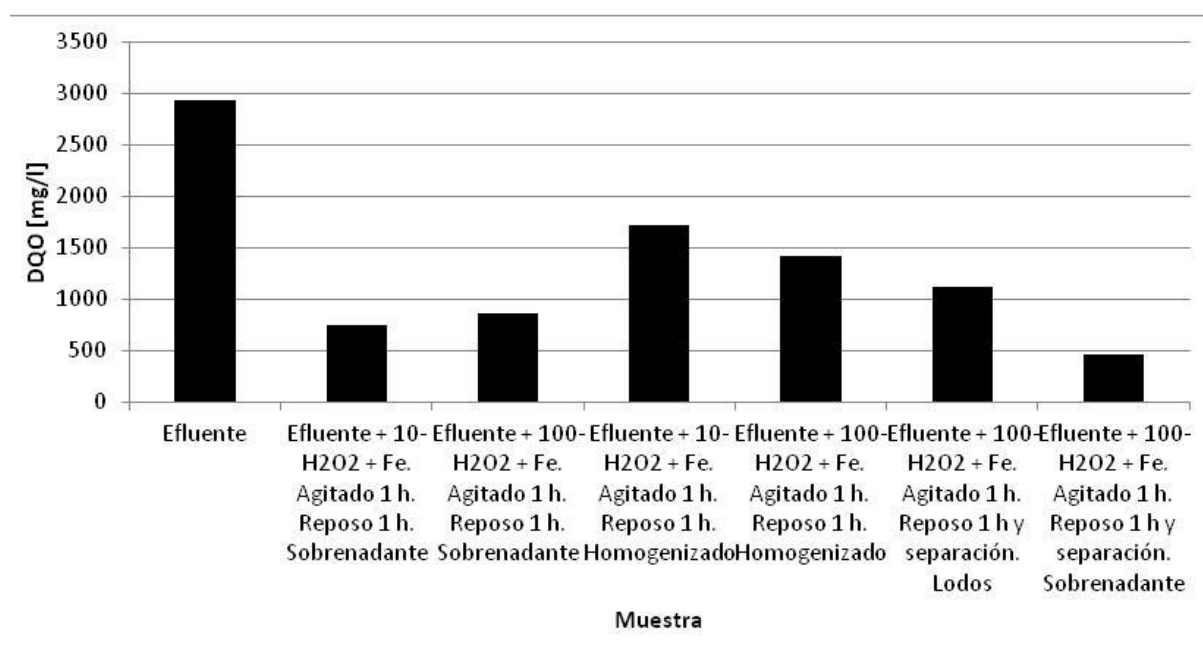


Figura 47: Ensayo Piloto 6: Comparativo de degradación a las 24 h con diferentes concentraciones volumétricas (vol.) de H₂O₂

De los resultados obtenidos se destaca que la degradación total (muestras homogenizadas) lograda con el peróxido de mayor concentración fue superior a aquella de menor concentración, 52% contra 41%. Adicionalmente, el sobrenadante separado inmediatamente luego del proceso y en reposo durante 24 h presentó una degradación del 84%. Estos resultados alientan a la utilización de peróxido de mayor concentración, lo que en términos globales reduciría los costos del proceso.

Ensayo Piloto 7

Condiciones: [H₂O₂] = 0,2 M (100 vol.); [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 50; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 25 °C; t = 24 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2423 mg/l; Antiespumante = no; Procedencia muestra: P5.

Se buscó determinar si el proceso de escalado modificaba el comportamiento de las degradaciones de la muestra total de efluente (homogenizada) y del sobrenadante luego de 24 h.

Tabla 47: Ensayo Piloto 7: Comparativa sobrenadante y muestra homogeneizada

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2423
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ (homogéneo)	24	1357
Sobrenadante	24	1108

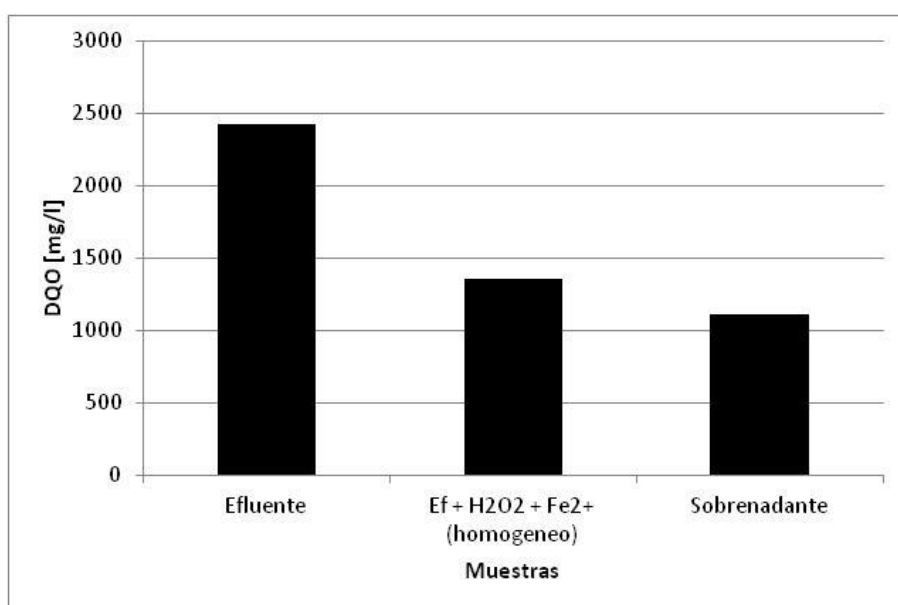


Figura 48: Ensayo Piloto 7: Comparativa sobrenadante y muestra homogeneizada

Se observó que el sobrenadante presentaba, al igual que en ensayos a escala laboratorio, una mayor degradación que la muestra completa (lodos+sobrenadante). Esto indicó que el comportamiento hallado no se vio afectado durante el proceso de escalado de laboratorio a piloto.

Ensayo Piloto 8

Condiciones: [H₂O₂] = 0,2 M (60 vol.); [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 50; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (96%); T = 25 °C; t = 0,5, 1, 2, 24, 48 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 3627 mg/l; Antiespumante = no; Procedencia muestra: P5.

Se evaluó la cinética de degradación incorporando en este caso un punto a corto tiempo de proceso (0,5 h) y a largo tiempo (24 y 48 h), empleando ácido sulfúrico concentrado.

Tabla 48: Ensayo Piloto 8: Cinética de degradación escalado 100 L

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	3627
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺	0,5	1374
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺	1	1300
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺	2	1227
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺	24	1085
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺	48	908

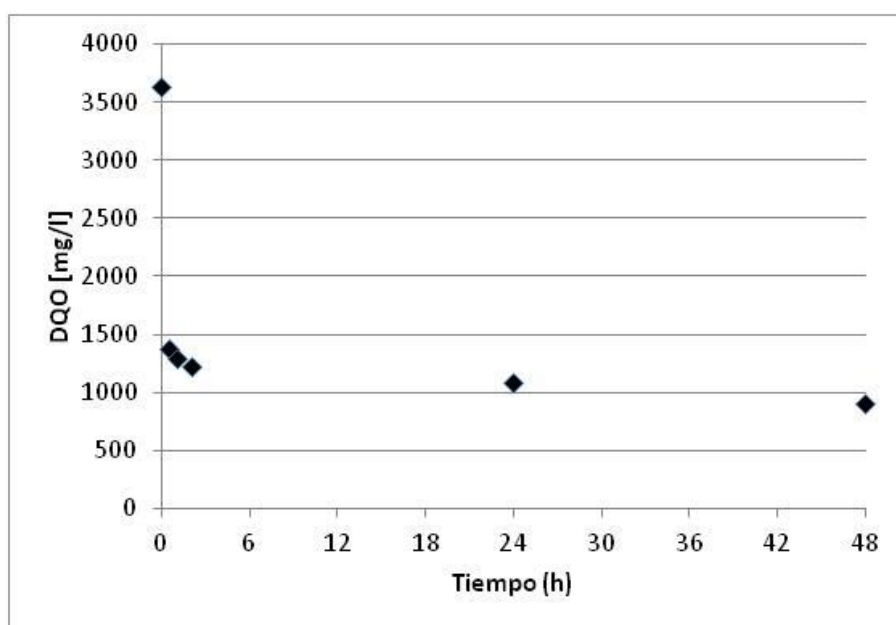


Figura 49: Ensayo Piloto 8: Cinética de degradación escalado 100L

Este ensayo permitió precisar el comportamiento de la degradación de la DQO del lixiviado durante el proceso Fenton a largo plazo. Si bien a tiempos cortos (Piloto 6) la curva era ajustada mediante un decaimiento exponencial del tipo $y = e^{-A \cdot t}$, cuando los tiempos son más prolongados la curva cinética cambia su comportamiento, no pudiendo ser descripta del mismo modo. Se presenta a continuación una línea de puntos en los datos experimentales que permite apreciar cual sería el comportamiento del sistema.

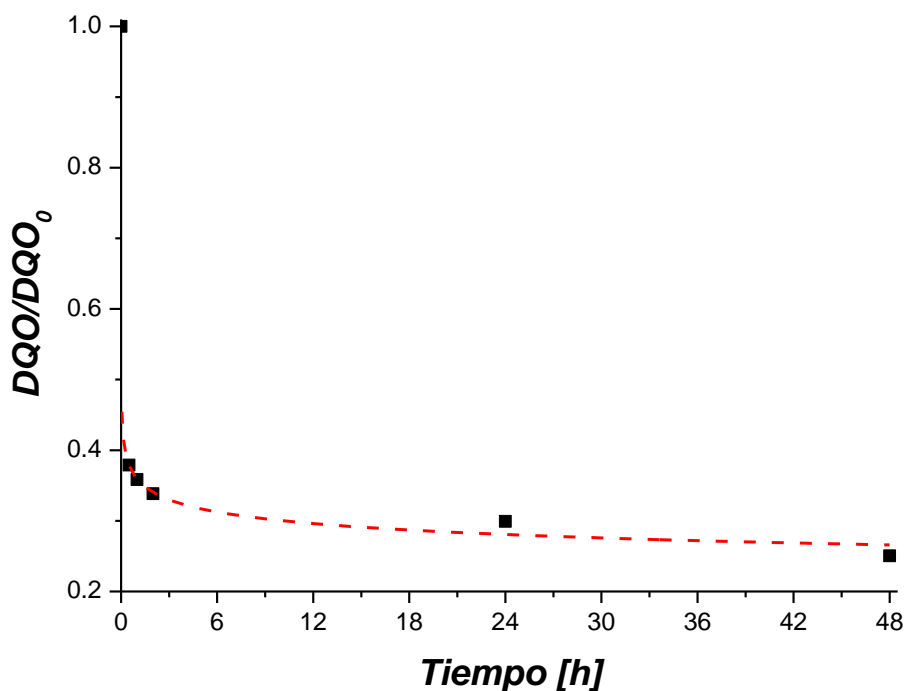


Figura 50: Descripción del proceso de degradación de la DQO

Ensayo Piloto 9. Prueba Laboratorio

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (60 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = --$; pH = -- UpH; Ácido sulfúrico (96%) = --; $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$; $t = 0 \text{ h}$; Agitación = sí; $DQO_{\text{inicial}} = 2848 \text{ mg/l}$; Antiespumante = 0.2, 1%; Procedencia muestra: P5.

Una de las dificultades halladas durante la realización de los ensayos, como ha sido mencionado en el apartado IV.III Aspectos experimentales más relevantes, es la generación de espuma. Este fenómeno se produce en dos momentos: durante la acidificación del lixiviado y durante la incorporación del peróxido. Independientemente de las condiciones del ensayo (concentración de reactivos, temperatura, agitación, etc.) la espuma se formó igual. A escala industrial la generación de la espuma es mitigada mediante la incorporación de un producto antiespumante. Es de esperar que la adición de estos productos provoque alguna modificación en el proceso (degradación) y en los valores de DQO.

En el mercado existe una gran variedad de estos productos, sin embargo a los fines de la aplicación de la tecnología estudiada en el lugar previsto, se empleó el antiespumante disponible en planta y de habitual uso (emulsión antiespumante Glenzol 5919). Para evaluar la posibilidad de aplicación y su influencia o interferencia en las determinaciones de DQO, se realizó a escala laboratorio un ensayo preliminar con diferentes concentraciones de antiespumante.

Tabla 49: Ensayo Piloto 9: Prueba Laboratorio. Influencia del antiespumante en la DQO del efluente

Muestra	DQO [mg/l]
Efluente	2848
Efluente + antiespumante 0,2%	2720
Efluente + antiespumante 1 %	2560

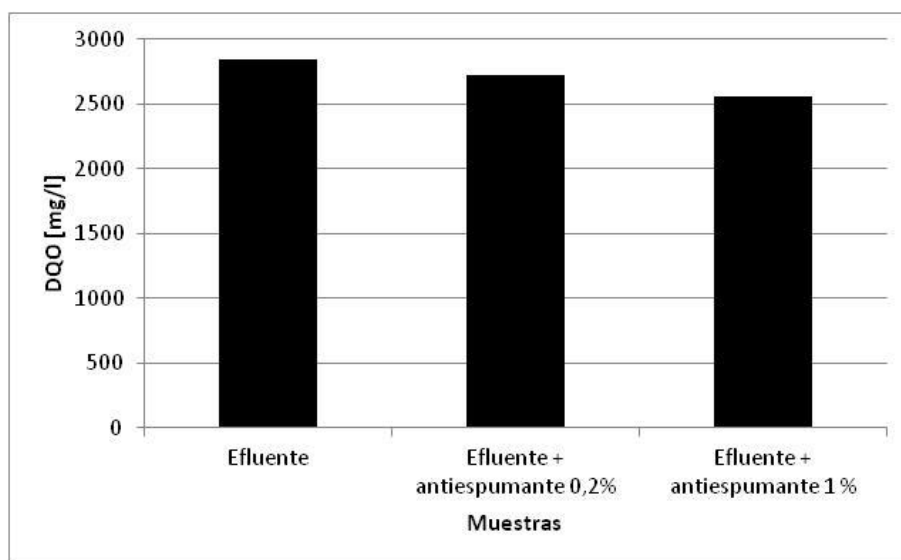


Figura 51: Ensayo Piloto 9: Prueba Laboratorio. Influencia del antiespumante en la DQO del efluente

En primer lugar se evaluó la influencia del agregado de antiespumante al pH del efluente, no hallándose variaciones en el valor de pH cercano a 8, característico del efluente.

En las determinaciones de DQO, se pudo observar que como resultado de la interacción del antiespumante con el lixiviado la DQO se reduce en hasta un 10% cuando se emplea en una concentración de 1%.

Ensayo Piloto 10

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (100 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 25 °C; t = 24 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2848 mg/l; Antiespumante = sí; Procedencia muestra: P4.

Se realizó un ensayo del proceso Fenton con la adición de antiespumante para determinar su influencia sobre los valores de DQO luego de 24 h.

Tabla 50: Ensayo Piloto 10: Comparativo sobrenadante y muestra homogeneizada, con agregado de antiespumante

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2848
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄ + Antiesp (Sobrenadante)	24	1224
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄ + Antiesp (Homogeneo)	24	1350

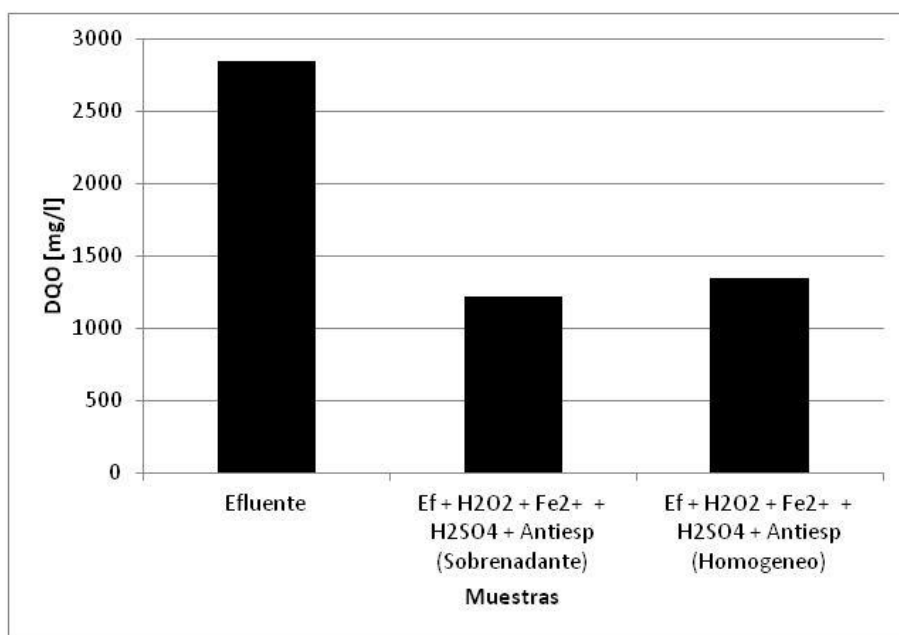


Figura 52: Ensayo Piloto 10: Comparativo sobrenadante y muestra homogeneizada, con agregado de antiespumante

Las degradaciones halladas se encuentran en torno al 55%, sin diferencias importantes entre la muestra del sobrenadante y una muestra del sistema homogenizado. Estos valores son consistentes con aquellos obtenidos para el proceso Fenton en las mismas condiciones pero en ausencia del antiespumante, indicando que el antiespumante no influye significativamente sobre la eficiencia del proceso. Este es un resultado destacable ya que la adición del antiespumante permite mejorar la operación del sistema y reduce los riesgos asociados a la formación de espuma.

Ensayo Piloto 11. Prueba Laboratorio

Condiciones: [H₂O₂] = 0,2 M (100 vol.); [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 50; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico, fosfórico (10%); T = 25 °C; t = 1 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2848 mg/l; Antiespumante = no; Procedencia muestra: P5.

Otra de las dificultades que es posible hallar cuando se ejecutan estos procesos a escala industrial es la disponibilidad de reactivos. Las regulaciones a la que están

sujetos algunos de los reactivos empleados dificultan su puesta en terreno. Por mencionar, el ácido sulfúrico concentrado (>30%) es un precursor químico regulado por la Secretaría de Programación para la Prevención de la Drogadicción y la Lucha contra el Narcotráfico (SEDRONAR) que requiere de la inscripción del proveedor, el comprador y el transporte al Registro Nacional de Precursores Químicos (RENPRE), que, adicionalmente deberán estar autorizados para transportar sustancias peligrosas con los pictogramas debidamente registrados y autorizados. En este contexto, es requerida la evaluación de alternativas que permitan hacer frente a eventuales inconvenientes. Se evaluó el comportamiento y degradación por el empleo de ácido fosfórico como acidificante en el proceso, en posible reemplazo del ácido sulfúrico.

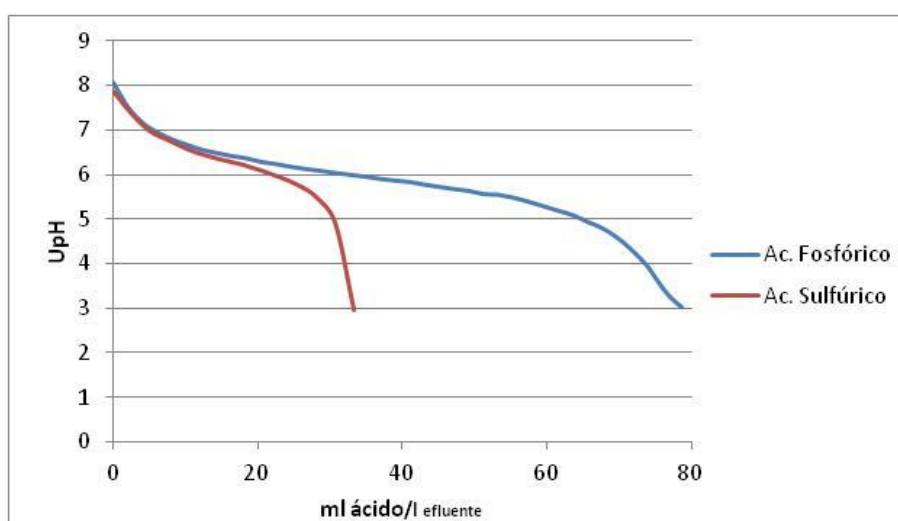


Figura 53: Volumen [ml] de cada ácido (al 10%) requerido por litro de efluente, para llegar a pH = 3. Evolución del pH con la adición de cada ácido

Respecto de los resultados, en primera instancia mencionar que la cantidad de ácido fosfórico requerido para fijar el pH del lixiviado en 3, previo al inicio del tratamiento Fenton, fue del doble que empleando ácido sulfúrico (Figura 53). Adicionalmente, el costo del ácido fosfórico es superior al costo del ácido sulfúrico. En suma, la utilización de ácido fosfórico en lugar del ácido sulfúrico resulta en mayores costos operativos, de transporte y manipulación, a lo que deben sumarse los riesgos asociados al manejo de sustancias peligrosas en una mayor cuantía.

Tabla 51: Ensayo Piloto 11: Prueba Laboratorio. Influencia del uso de diferentes ácidos en el valor de DQO

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2848
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄	1	1600
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₃ PO ₄	1	1744

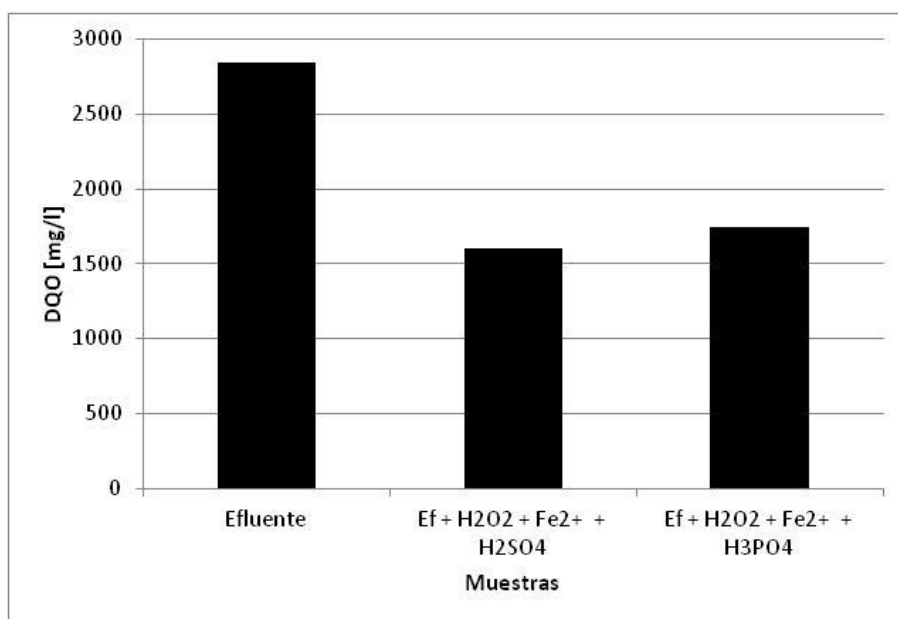


Figura 54: Ensayo Piloto 11: Prueba Laboratorio. Influencia del uso de diferentes ácidos en el valor de DQO

Se pudo observar que luego de 1 h de proceso Fenton la degradación lograda empleando como acidificante ácido sulfúrico fue 5% superior a la lograda con ácido fosfórico. Esto no supone disminución inadmisible en términos de degradación, de modo que a fin de avanzar en la comprensión del proceso Fenton en presencia de ácido fosfórico se realizaron algunos ensayos adicionales.

Ensayo Piloto 12

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (100 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido fosfórico (10%); $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 24 \text{ h}$; Agitación = sí; $DQO_{\text{inicial}} = 2848 \text{ mg/l}$; Antiespumante = no; Procedencia muestra: P5.

Se evaluó la degradación del lixiviado luego de 24 h empleando ácido fosfórico como agente acidificante.

Tabla 52: Ensayo Piloto 12: Influencia del uso de ácido fosfórico en la degradación en 24 h

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2848
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₃ PO ₄ (Sobrenadante)	24	2520
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₃ PO ₄ (Homogéneo)	24	2360

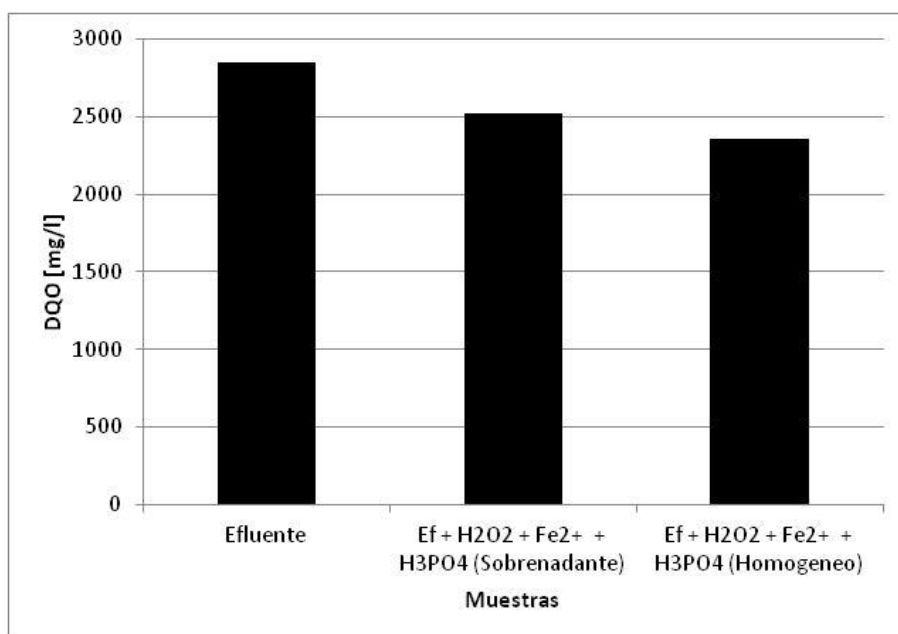


Figura 55: Ensayo Piloto 12: Influencia del uso de ácido fosfórico en la degradación en 24 h

Los elevados valores de DQO final, tanto del homogéneo como del sobrenadante suponen una elevada concentración de peróxido remanente en el sistema, esto es, que el peróxido no reaccionó completamente con el lixiviado.

Ensayo Piloto 13

Condiciones: [H₂O₂] = 0,2 M (100 vol.); [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 50; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (10%); T = 25 °C; t = 24 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2848 mg/l. Antiespumante = no; Procedencia muestra: P5.

A fin de cotejar los resultados del ensayo anterior con los equivalentes correspondientes a la acidificación con ácido sulfúrico se evaluó la degradación de la DQO a escala piloto determinando el parámetro sobre muestras no inhibidas con carbonato.

Tabla 53: Ensayo Piloto 13: Comparativo sobrenadante y muestra homogeneizada

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2848
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄ (Sobrenadante)	24	1088
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄ (Homogéneo)	24	1288

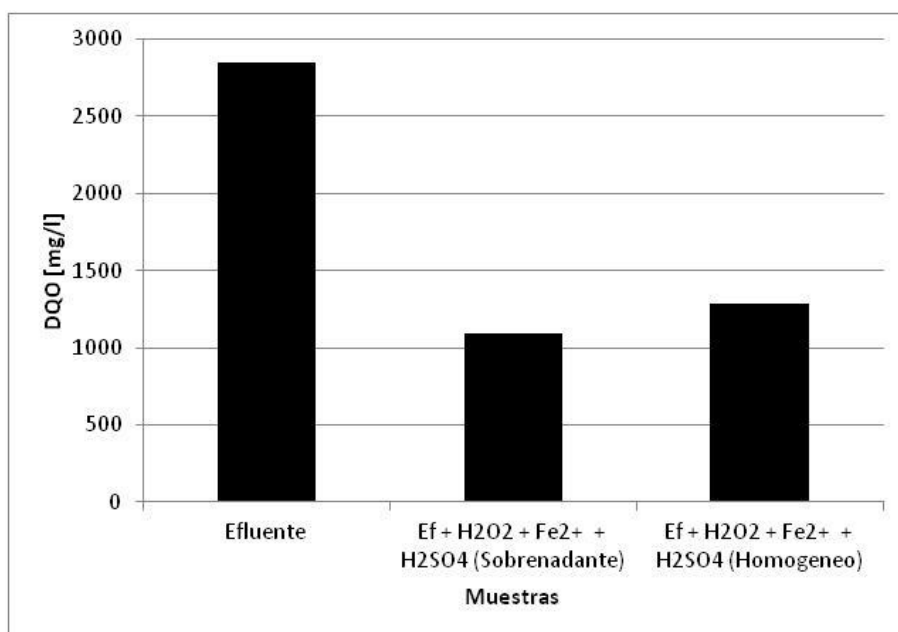


Figura 56: Ensayo Piloto 13: Comparativo sobrenadante y muestra homogeneizada

Las degradaciones en este caso se ubicaron en torno al 60% lo que se corresponde con aquellas informadas sobre muestras inhibidas. Esto corrobora que la acidificación con ácido fosfórico deja peróxido remanente en el lixiviado tratado luego de 24 h, resultado de una menor eficiencia del reactivo oxidante en el efluente acidificado con ácido fosfórico.

En este punto, es preciso mencionar que en pruebas de dosificación de ácido sulfúrico para bajar el pH del efluente a pH = 3 para alcanzar mayor eficiencia del proceso Fenton, se ha determinado la relación lineal de consumo de este reactivo en función del volumen de efluente acidificado, tal como puede observarse en la Figura 57, en la que puede observarse que se requieren aproximadamente 35 ml de ácido sulfúrico al 10% para bajar a pH = 3 cada litro de efluente.

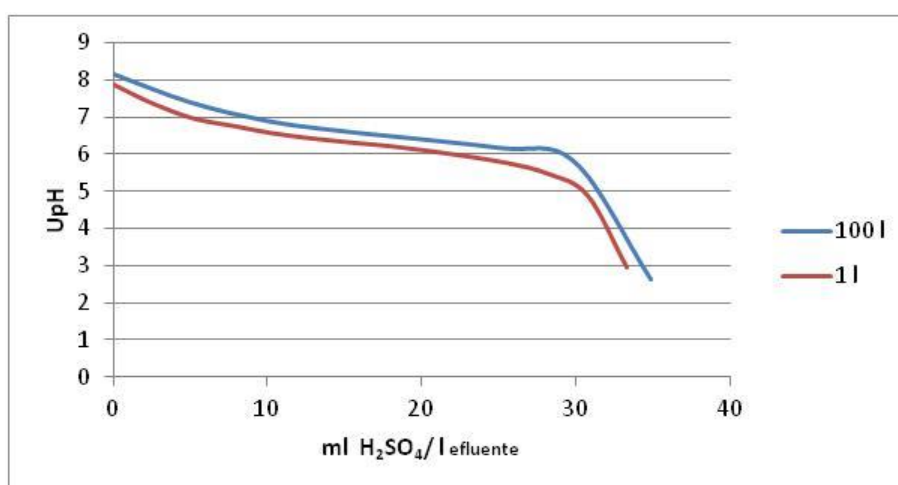


Figura 57: Volumen [ml] de ácido sulfúrico al 10% por cada litro de efluente para bajar a pH = 3

Ensayo Piloto 14

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (100 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico, fosfórico (10%); T = 25 °C; t = 1 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2848 mg/l. Antiespumante = sí, no; Procedencia muestra: P5.

Se evaluó la eficiencia de tratamiento por tecnología Fenton para muestras tomadas luego de 1 h, con y sin antiespumante, evaluando la influencia del reactivo de acidificación.

Tabla 54: Ensayo Piloto 14: Interacción antiespumante y ácidos

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2848
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + H_3PO_4	1	1744
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + H_3PO_4 + Antiesp	1	1744
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + H_2SO_4	1	1600
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + H_2SO_4 + Antiesp	1	1664

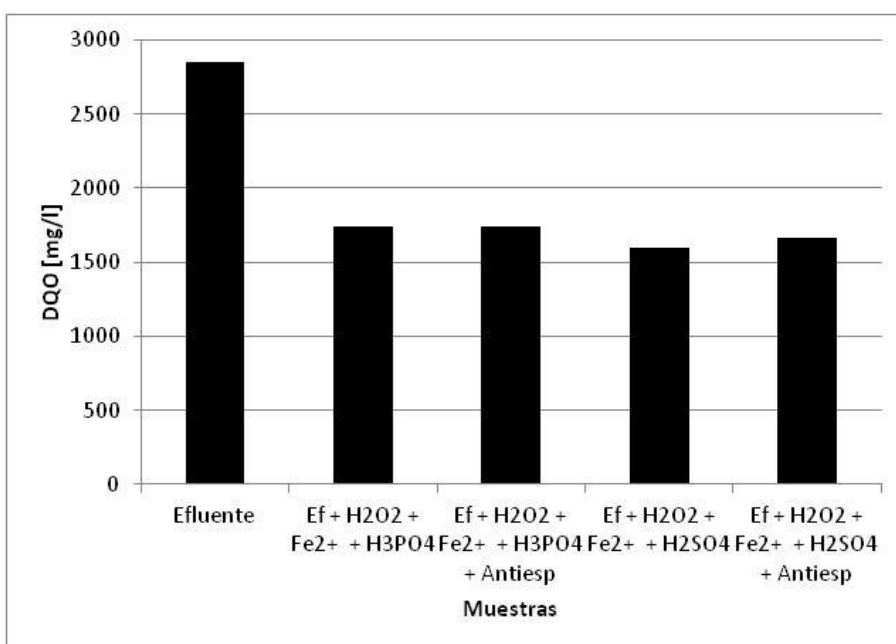


Figura 58: Ensayo Piloto 14: Interacción antiespumante y ácidos

Se pudo apreciar que la presencia del antiespumante no modifica significativamente la degradación con ninguno de los dos reactivos de acidificación. Adicionalmente, la presencia del antiespumante no alteró la primacía de la acidificación con ácido sulfúrico respecto de ácido fosfórico. Este resultado reviste importancia de cara a su utilización durante el tratamiento de lotes a escala planta.

Ensayo Piloto 15

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (200 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (98%); T = 25 °C; t = 1, 2, 24, 48 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2880 mg/l. Antiespumante = sí; Procedencia muestra: P5.

Se realizó una cinética de degradación sobre muestras homogéneas, empleando el antiespumante según concentraciones definidas en instancias previas. Adicionalmente se empleó, a fin de perfilar el ensayo para el escalado a escala planta, peróxido industrial con una concentración del 60% (~200 vol.).

Tabla 55. Cinética de degradación DQO empleando peróxido de 200 vol

<i>Muestra</i>	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2880
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄ + Antiesp (Homogeneo)	1	2420
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄ + Antiesp (Homogeneo)	2	1540
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄ + Antiesp (Homogeneo)	24	1440
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄ + Antiesp (Homogeneo)	48	740

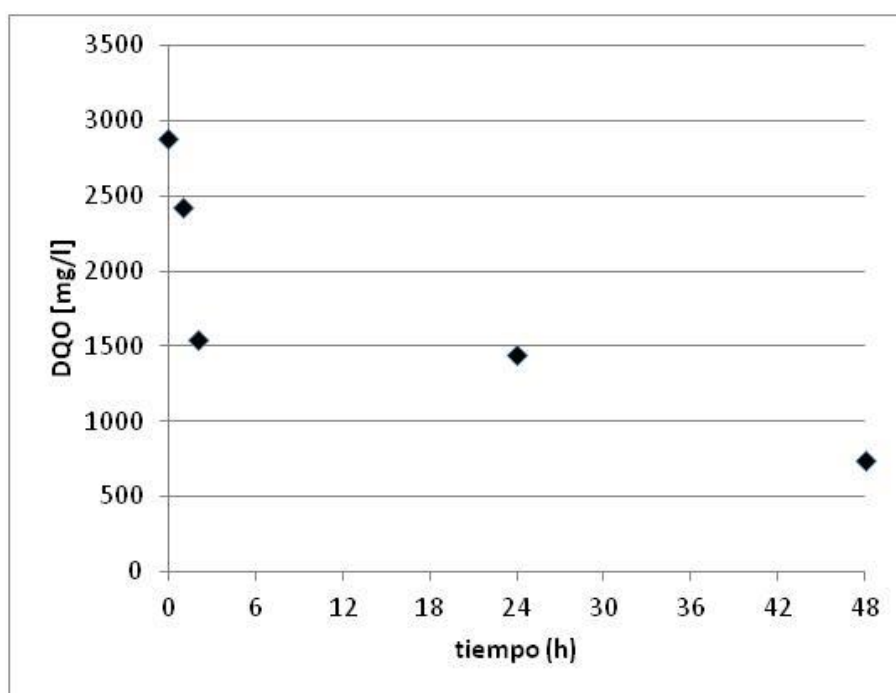


Figura 59: Cinética de degradación DQO empleando peróxido de 200 vol

Se logró una degradación del 74% luego de 48 h. Estos resultados son incluso mejores (mayor degradación) que los obtenidos en escala laboratorio. Esto podría deberse a que el incremento de la concentración volumétrica inicial del peróxido mejoró la eficiencia del proceso.

Ensayo Piloto 16

Condiciones: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ M}$ (200 vol.); $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (98%); T = 25 °C; t = 1, 2, 24, 48 h; Agitación = 1 h; DQO_{inicial} = 2560 mg/l; Antiespumante = sí; Procedencia muestra: P5.

Atento a la variabilidad de las muestras de efluentes tomadas durante los ensayos a escala laboratorio y piloto, se decidió evaluar la influencia de la muestra inicial (DQO inicial) sobre la degradación de la DQO, a largo plazo. Se realizó un ensayo en paralelo al Ensayo Piloto 15, en condiciones equivalentes, empleando otra muestra tomada de la misma pileta.

Tabla 56. Evaluación de la eficiencia de tratamiento con diferente muestra inicial del efluente

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2560
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + H_2SO_4 + Antiesp (Homogeneo)	1	1740
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + H_2SO_4 + Antiesp (Homogeneo)	2	1540
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + H_2SO_4 + Antiesp (Homogeneo)	24	1840
Ef + H_2O_2 + Fe^{2+} + H_2SO_4 + Antiesp (Homogeneo)	48	1040

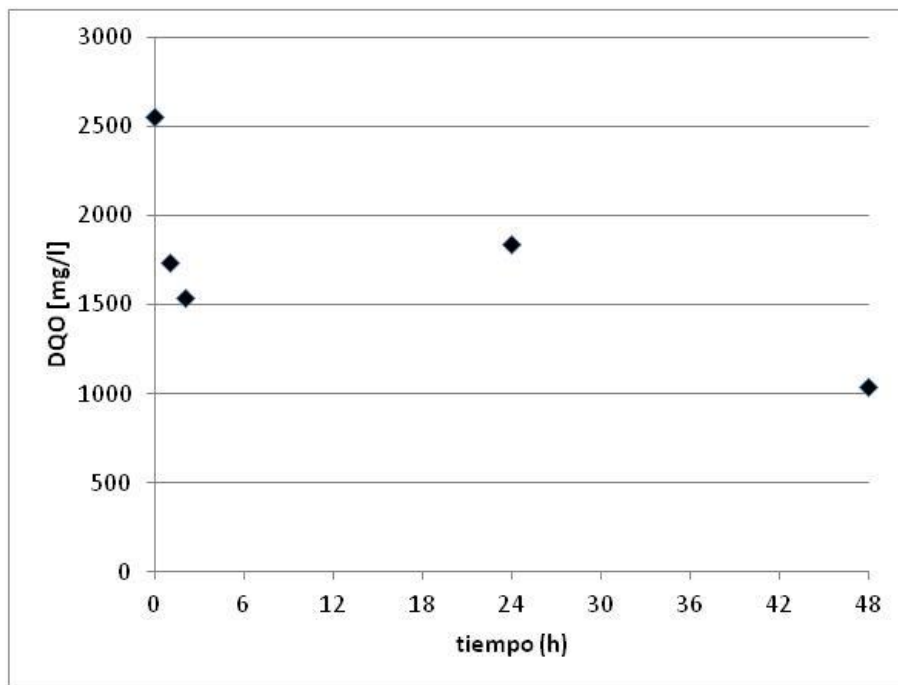


Figura 60: Evaluación de la eficiencia de tratamiento con diferente muestra inicial del efluente

Primero mencionar que el valor de la DQO de la muestra empleada en este ensayo fue 11% inferior a la DQO de la muestra del ensayo Piloto 15 (2560 vs. 2880 mg/l). Por otra parte, luego de 48 h en este ensayo la degradación fue del 59%, un 14%

menos que en el ensayo equivalente. Esto da cuenta de la influencia de la muestra inicial sobre los porcentajes de degradación obtenidos mediante la tecnología Fenton, lo que justifica la variabilidad en la eficiencia del proceso.

Ensayo Piloto 17

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (200 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (98%); T = 25 °C; t = 1, 2, 24, 48 h; Agitación = no; DQO_{inicial} = 2880 mg/l; Antiespumante = sí; Procedencia muestra: P5.

Se realizó una cinética de degradación sobre muestras homogéneas, con antiespumante y empleado peróxido industrial con una concentración del 60% (200 vol). Se realizó el ensayo sin agitación, emulando los resultados de una operación de la tecnología Fenton situada, en ausencia de suministro de energía eléctrica.

Tabla 57. Cinética de degradación DQO en ensayo sin agitación

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2880
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄ + Antiesp, s/agitación (Homogeneo)	1	1680
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄ + Antiesp, s/agitación (Homogeneo)	2	1160
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄ + Antiesp, s/agitación (Homogeneo)	24	1340
Ef + H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + H ₂ SO ₄ + Antiesp, s/agitación (Homogeneo)	48	500

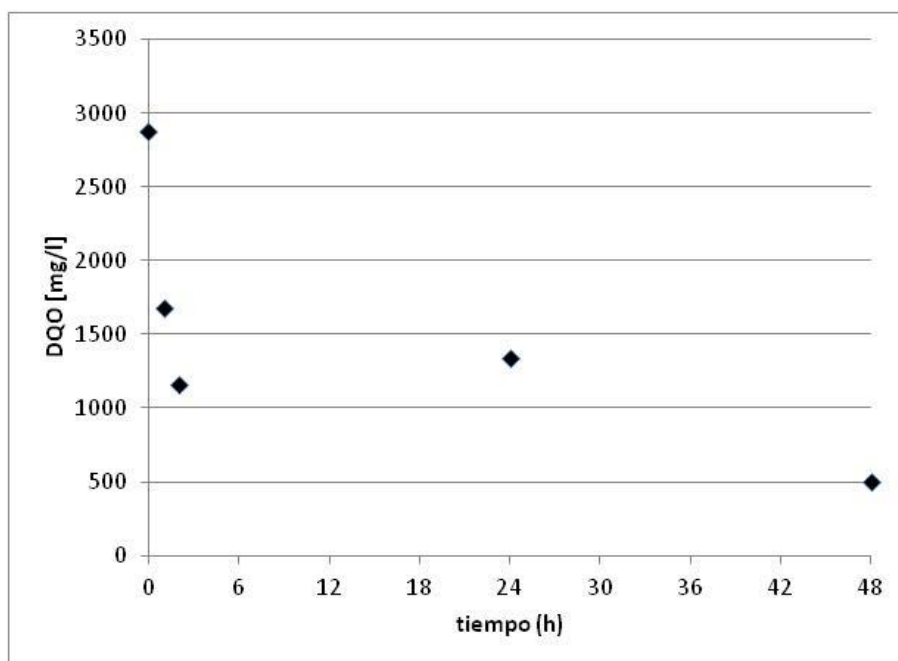


Figura 61: Cinética de degradación DQO en ensayo sin agitación

Se logró una degradación del 83% luego de 48 h. Durante el proceso se observó mezcla, con ascenso de los lodos, producto de la adición del peróxido y su evolución, que podría haber puesto en contacto eficientemente el peróxido con el hierro. Por otra parte, se probó que la concentración de antiespumante empleada resultó adecuada, dado que no se formó excesiva espuma durante el proceso.

Ensayo Piloto 18. Prueba Laboratorio

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$ (200 vol.); $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Ácido sulfúrico (25%); T = 25 °C; t = 1 h; Agitación = sí; DQO_{inicial} = 2800 mg/l; Antiespumante = no; Procedencia muestra: P5.

El análisis preliminar de costos determinó que la incidencia de la sal de Fe^{+2} sobre el costo de los reactivos era significativa. Por otra parte, el hierro es un parámetro que se encuentra limitado por norma de vertido.

A fin de evaluar una alternativa de tratamiento de menor costo, se ensayó la reducción de concentración de sales de Fe durante el proceso Fenton, empleado como referencia una relación peróxido/Fe de 50, 75 y 100. En otros términos, se evaluó si empleando un 34% y un 50% menos de sales de Fe el tratamiento permitía una degradación equivalente.

Tabla 58. Prueba Laboratorio. Influencia de la relación $[H_2O_2]/Fe$ en la eficiencia del tratamiento

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2800
$[H_2O_2]/Fe$ 50	1	1860
$[H_2O_2]/Fe$ 75	1	1760
$[H_2O_2]/Fe$ 100	1	1740
$[H_2O_2]/Fe$ 50	24	1380
$[H_2O_2]/Fe$ 75	24	1740
$[H_2O_2]/Fe$ 100	24	1720

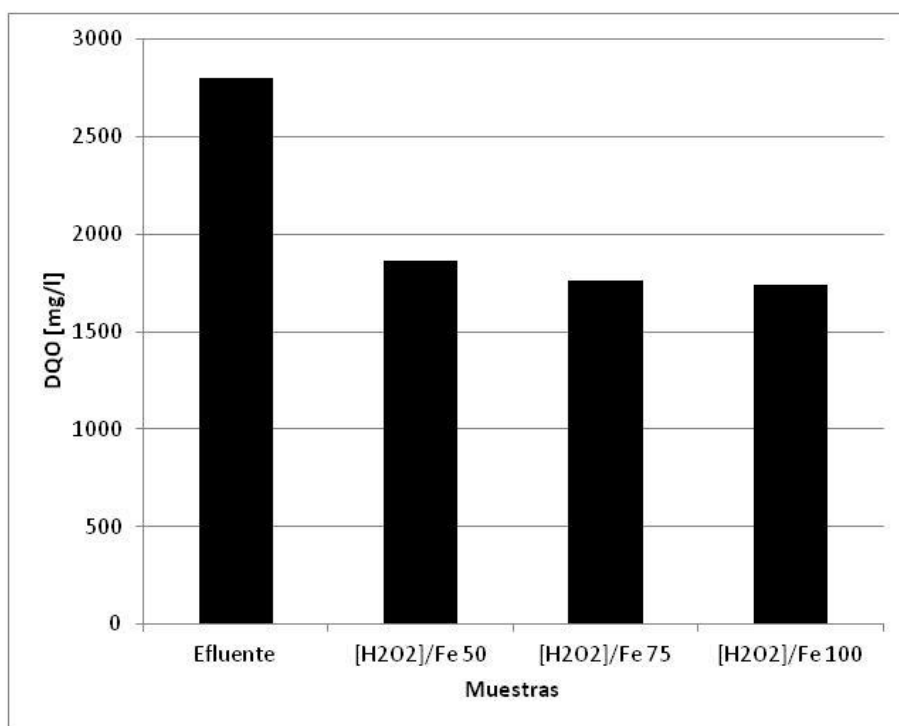


Figura 62: Prueba Laboratorio. Influencia de la relación $[H_2O_2]/Fe$ en la eficiencia del tratamiento, 1 h

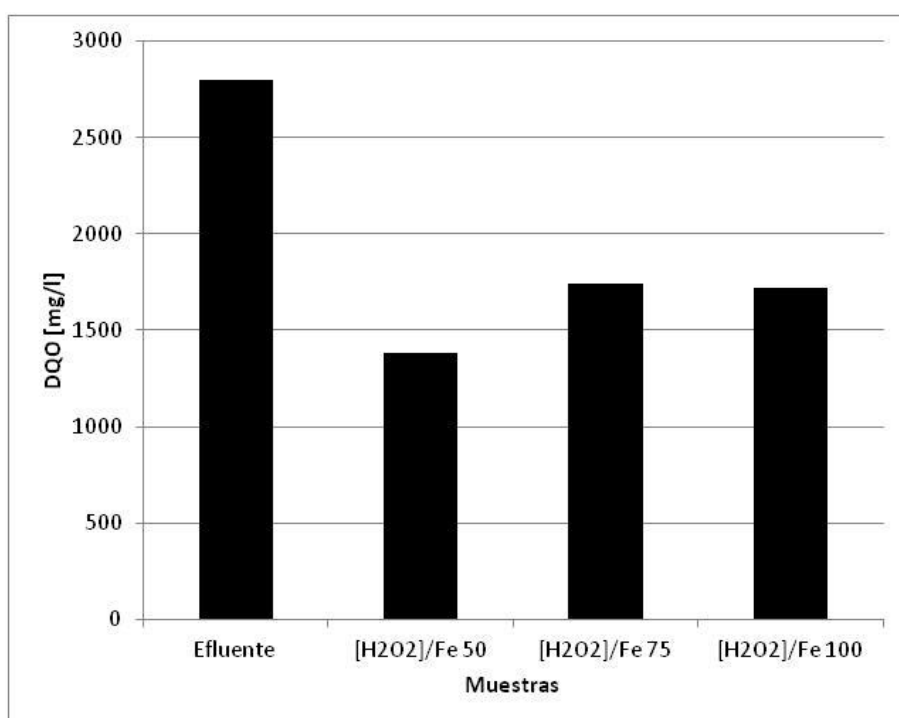


Figura 63: Prueba Laboratorio. Influencia de la relación $[H_2O_2]/Fe$ en la eficiencia del tratamiento, 24 h

Luego de 1 h de reacción no se encuentran diferencias significativas en el tratamiento. Esto quiere decir que en cortos tiempo la cinética no se vio afectada por la reducción de la cantidad de sal de Fe empleada. Por otra parte, luego de 24 h la

degradación con una mayor concentración de Fe (relación peróxido/Fe) fue al menos un 10% superior que en aquellos ensayos con mayor concentración de Fe. Esto indicaría que la cantidad de Fe adicionado para la reacción de Fenton no podría reducirse más allá de la relación peróxido/Fe de 50.

V.III. Aspectos experimentales más relevantes – Escala Piloto

Los ensayos a Escala Piloto se desarrollaron sin mayores sobresaltos. La adaptación del protocolo y listas de chequeo empleadas en la movilización hasta el Relleno Sanitario fueron adecuadas, siendo pulidas a lo largo del proceso. El análisis de las condiciones de operación e influencia de las variables se realizó exitosamente. Se aplicaron los procedimientos de muestreo periódico durante el tratamiento, y los de inhibición y conservación de las muestras. La utilización del peróxido a mayores concentraciones permitió una aproximación operacional significativa a la escala planta. Se emplearon los siguientes reactivos:

Tabla 59. Reactivos empleados en Escala Piloto

	Reactivo	Fórmula	Calidad	Marca
Sal de Fe ²⁺	Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	Analítica	Biopack®
Oxidante	Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	Medicinal e Industrial, 98%	Delva® o Alfaparf®
Acidificante	Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Analítica	Cicarelli® o Anedra®
Inhibidor	Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	Analítica	Biopack®
Antiespumante	Glensol 5919	No reportada	Industrial	Glensol®

La presencia de espumas demandó la utilización de antiespumante y, concomitantemente, la evaluación de su influencia sobre los parámetros operativos y analíticos.



Figura 64: Formación de espuma durante la acidificación y adición de peróxido. Escala Piloto.

El cambio de coloración observado a Escala Laboratorio se manifestó igualmente en la Escala Piloto. En la Figura 65 se puede apreciar la coloración amarillenta y el carácter traslúcido que adquiere el lixiviado luego del tratamiento.



Figura 65: Reducción del color del lixiviado por tratamiento Fenton a Escala Piloto

Por otra parte, la utilización de acidificante alternativo como el ácido fosfórico no arrojó resultados satisfactorios, como fuera presentado en los ensayos correspondientes, manteniendo en adelante la utilización de ácido sulfúrico.



Figura 66: Variación del acidificante. Color ámbar: ácido fosfórico; Color amarillo: ácido sulfúrico.

Un aspecto destacado observado experimentalmente en esta Etapa, es que el volumen de los lodos sedimentados disminuye con el tiempo del ensayo, producto de una redisolución de los mismos en el líquido a medida que transcurre la reacción. Esto quiere decir que la utilización de tiempo de contacto elevados (>24 h) además de

mejorar la descontaminación respecto a tiempos cortos (<3 h) permite la reducción del volumen de lodos generados y que deberán ser gestionados.

V.IV. Eficiencias globales – Escala Piloto

Las eficiencias promedio logradas durante la Escala Piloto respecto de la remoción de los 6 parámetros (DQO, DBO, N-NH₃, ABS, Mn y Fe) se resumen en la Tabla 60.

Tabla 60: Resumen de resultados de la Etapa II – Escala Piloto.

ENSAYO	ETAPA PILOTO											
	DQO	DEG. (%)	DBO	DEG. (%)	Fes	Veces el inicial	Mn	DEG. (%)	ABS	DEG. (%)	N-NH ₃	DEG. (%)
Piloto 1												
Inicial	2423	52%										
Final	1156											
Piloto 2												
Inicial	2850	81%										
Final	535											
Piloto 3												
Inicial	2850	57%	60	90%							1070	21%
Final	1226		6								847	
Piloto 4												
Inicial	2850	77%	60	83%							1070	17%
Final	661		10								890	
Piloto 5												
Inicial	2850	3%	60	67%							1070	39%
Final	2762		20								650	
Piloto 6												
Inicial	2930	84%	89	89%							1070	25%
Final	463		10								800	
Piloto 7												
Inicial	2423	44%	108	87%	17	8,59	5	40%	5	90%	924	5%
Final	1357		14		146		3		0,5		880	
Piloto 8												
Inicial	3627	75%	68	91%	16	10,69	6	8%	8,8	80%	920	13%
Final	908		6		171		5,5		1,8		798	
Piloto 10												
Inicial	2848	57%										
Final	1224											
Piloto 11												
Inicial	2848	44%										
Final	1600											

Piloto 12												
Inicial	2848	17%									896	11%
Final	2360										798	
Piloto 13												
Inicial	2848	55%	75	92%	27	7,93	3,1	-81%	10,5	64%	896	22%
Final	1288		6		214		5,6		3,8		700	
Piloto 14												
Inicial	2848	42%										
Final	1664											
Piloto 15												
Inicial	2880	74%			19	5,26	14	61%	7,2	81%	1020	72%
Final	740				100		5,4		1,4		284	
Piloto 16												
Inicial	2560	59%			17,6	8,98	3,7	57%	7	87%	896	55%
Final	1040				158		1,6		0,9		406	
Piloto 17												
Inicial	2880	83%			19	5,16	14	63%	7,2	74%	1020	72%
Final	500				98		5,2		1,9		286	
Piloto 18												
Inicial	2800	51%			25	6,20	9,1	68%	5,3	58%	1400	38%
Final	1380				155		2,9		2,2		868	
Prom. Inicial	2833	56%	74,3	86%	20,1	7,54	7,8	31%	7,3	76%	1021,0	32%
Prom. Final	1227		10,3		148,9		4,2		1,8		683,9	
Máximo	2762	84%	20,0	92%	214,0	10,69	5,6	68%	3,8	90%	890,0	72%
Mínimo	463	3%	6,0	67%	98,0	5,16	1,6	-81%	0,5	58%	284,0	5%

En primera instancia se destaca un resultado de gran relevancia: la degradación promedio de la DQO lograda a escala laboratorio (55%) es prácticamente la misma que la lograda a escala piloto (56%), esto implica que el proceso de escalado de laboratorio a piloto fue realizado adecuadamente.

Por otra parte, se puede apreciar que la degradación promedio de los otros parámetros de calidad y tratamiento, DBO, Mn, ABS y N-NH₃ fueron de 86%, 31%, 76% y 32% respectivamente. Esto implica que la descontaminación global observable en la DQO está acompañada por reducciones importantes en los demás parámetros empleados.

Las variables estudiadas en los ensayos a Escala Piloto, en condiciones de inicio que devienen de puntos óptimos establecidos en Escala Laboratorio, permitieron definir las condiciones iniciales para el tratamiento de los lotes a Escala Planta, a saber: [H₂O₂] = 0,2 M; [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 50; pH = 3 UpH; Acidificante: ácido sulfúrico; T = 25 °C; Antiespumante: incorporación 0,25% (máximo); Agitación = para incorporación de reactivos.

V.V. Conclusiones Etapa II – Escala Piloto

- Se logró ejecutar completamente la Etapa II – Escala Piloto durante la cual se realizaron un total de 18 ensayos.
- Las técnicas analíticas aplicadas, los tiempos empleados en la toma de muestras durante el tratamiento (a corto y largo plazo) y la adaptación del protocolo de ensayo fueron adecuadas.
- Se estudiaron diversas variables que permitieron perfilar el proceso de escalado a Escala Planta
- En la Escala Piloto se logró una reducción de DQO muy similar a la lograda durante la escala laboratorio, del orden del 56%. Este es un indicador de que el proceso de escalado, del laboratorio al piloto, fue exitoso.
- Por otra parte, la degradación promedio lograda en los demás parámetros de calidad y tratamiento fue importante en todos los casos: 86% para DBO, 31% para Mn, 76% para ABS y 31% para N-NH₃. Por otra parte el incremento en el parámetro Fe soluble es propio de su incorporación al sistema como reactivo Fenton
- La incorporación del antiespumante mejoró sustancialmente las condiciones operativas y redujo el plazo para la concreción del proceso de tratamiento.
- Quedaron definidas las condiciones para llevar adelante el tratamiento del lixiviado a escala planta: **[H₂O₂] = 0,2 M; [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 50; pH = 3 UpH; Acidificante: ácido sulfúrico; T = 25 °C; Antiespumante: incorporación 0,25% (máximo); Agitación = para incorporación de reactivos.**

VI. APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA. ETAPA III – ESCALA PLANTA

Los ensayos a escala planta se ejecutaron en su totalidad. Tal como fuera presentado para la escala piloto, en respuesta a las condiciones del emplazamiento durante el escalado surgió la necesidad de realizar ensayos adicionales a menor escala que se encuentran debidamente indicados como “Prueba Laboratorio”.

VI.I. Adecuación de las condiciones de planta

La aplicación de la tecnología Fenton a escala planta se realizó en la planta móvil, disponible en el predio del Relleno Sanitario Zona Sur de la provincia de Misiones. Esto implica que las condiciones instrumentales de realización del tratamiento a escala planta estaban predefinidas. En vista a esto, la ejecución del proyecto en las etapas anteriores, escala laboratorio y escala piloto, contempló las condiciones de escalado tendientes a resolver la escala planta sin modificaciones mayores, atento a las inamovibles condiciones de la etapa final del escalado.

Respecto de la geometría, la geometría fue cúbica y con relación de aspecto en torno a 1, similar a las empleadas en escalas menores. Por otra parte, para la incorporación de reactivos y homogenización, se utilizó agitación hidráulica por recirculación del líquido en tratamiento al igual que en la escala piloto, disponiendo la succión próxima al fondo del reactor e impulsión tangencial próximo a la superficie, a fin de garantizar la mezcla del sistema.

El material constructivo del reactor de la planta móvil es acero inoxidable, que, al igual que el material de vidrio (de la escala de laboratorio) y el de PEAD (de la escala piloto), es inerte a las condiciones de ensayo y, además, reporta resistencia mecánica suficiente frente a su manipulación y requerimientos del proceso (bombeo, sujeción).

Como fuera presentado en el Segundo Informe de Avance, se realizó un relevamiento de las condiciones de operación y estado de situación de los servicios disponibles en la planta móvil. Sucintamente, la planta móvil opera realizando el tratamiento parcial de los lixiviados generados en el Relleno Sanitario Zona Sur por medios fisicoquímicos.



Figura 67: Planta móvil



Figura 68: Planta móvil

Previamente a los ensayos, se comprobó que el estado general del recinto de reacción a emplear (2 m^3) era bueno, con los materiales constructivos en condiciones para llevar adelante los ensayos en las condiciones de diseño de proceso Fenton, con los servicios de alimentación, sensado, electricidad y agua plenamente operativos.



Figura 69: Recintos de reacción y sedimentación. Planta móvil



Figura 70: Sistema de purga de lodos de fondo. Recinto de reacción

VI.II. Realización de los ensayos de tratamiento en planta móvil

A continuación se desarrolla el protocolo general empleado para la realización de los ensayos a escala planta, adaptando en base a experiencias operativas los

protocolos presentados para las escalas menores. Los ensayos a escala planta se realizaron íntegramente en las instalaciones de la Planta Móvil de Lixiviados del Relleno Sanitario. La secuencia de tratamiento fue:

Protocolo de ensayos escala planta

- Establecer los objetivos del ensayo.
- Definir el nivel de las variables de proceso, acorde objetivo.
- Lista de verificación de material de laboratorio, elementos de seguridad, instrumental y accesorios, necesarios para la ejecución de las tareas.
- Instalar y disponer el material para muestreos y registros.
- Verificar estado de los servicios requeridos.
- Instalar equipamiento, montaje.
- Prever y verificar dosificación de reactivos.
- Llenar reactor con muestra de efluente (requiere bombeo).
- Tomar muestra inicial.
- Iniciar agitación.
- Medir y registrar pH.
- Incorporar sal de Fe.
- Medir y registrar pH.
- Ajustar pH mediante adición de ácido.
- Medir y registrar pH.
- Simultáneamente, iniciar temporizador e incorporar peróxido.
- Tomar muestras según requerimientos (volumen y tiempo), hasta finalizar el tiempo de ensayo.
- Colocar muestras en frascos rotulados, destinados a determinaciones analíticas de parámetros (excepto DQO).
- Muestras DQO hasta 3 h:
 - Incorporar a la muestra el inhibidor inmediatamente.
 - Llevar a placa calefactora hasta cumplir temperatura-tiempo.
 - Dejar enfriar.
 - Colocar muestra en frasco rotulado.
 - Llevar a laboratorio para determinación analítica.
- Limpieza de material.
- Revisión del estado del equipamiento.
- Restablecer la configuración de planta móvil para operación habitual (limpieza, servicios de alimentación, de agitación y de sensado y abastecimiento de servicios básicos: electricidad y agua).

Ensayos escala planta

Para llevar a cabo los ensayos, basados en los resultados obtenidos en la escala piloto, retroalimentada por ensayos de laboratorio, se definieron las condiciones iniciales para la realización de los tratamientos a escala planta: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; $pH = 3 \text{ UpH}$; Acidificante: ácido sulfúrico; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Antiespumante: incorporación 0,25% (máximo); Agitación = para incorporación de reactivos.

Se adicionaron los **reactivos** del proceso Fenton (sales Fe^{2+} y H_2O_2). La sal empleada para adicionar Fe^{2+} fue sulfato ferroso heptahidratado (Servinlab®, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$). Se utilizó peróxido (Interox®, H_2O_2) en las concentraciones indicadas en “condiciones” de cada ensayo. Para acidificar el lixiviado se empleó ácido sulfúrico (Servinlab®, $H_2SO_4 \text{ 25\%}$) y carbonato de sodio (Biopack®, Na_2CO_3) como inhibidor del peróxido para poder realizar las determinaciones analíticas. Los aspectos generales del **muestreo** y referencias específicas se hallan desarrollados en Anexo I

Se realizaron 7 ensayos totales, **5 a escala planta** y dos en retroalimentación a escala laboratorio, requerida para el escalado a condiciones de planta:

1. Prueba Laboratorio. Influencia del grado de pureza del Sulfato Ferroso
2. Cinética de degradación DQO por Proceso Fenton hasta 48 h
3. Cinética de degradación DQO por Proceso Fenton hasta 48 h. Evaluación Repetibilidad del Proceso
4. Prueba Laboratorio. Incremento de la concentración de reactivos de grado industrial
5. Acoplamiento con el sistema biológico de tratamiento. Peróxido 0,2 M
6. Acoplamiento con el sistema biológico de tratamiento. Peróxido 0,4 M
7. Tratamiento con volumen de reactor optimizado

Se describen a continuación las condiciones empleadas en cada ensayo, discutiendo brevemente los resultados de cada uno de ellos.

Ensayo Planta 1. Prueba Laboratorio

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; $pH = 3 \text{ UpH}$; Acidificante: ácido sulfúrico; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Antiespumante: no; Agitación = para incorporación de reactivos; $DQO_{\text{inicial}} = 2957 \text{ mg/l}$; Procedencia muestra: P5.

La aplicación del proceso a escala planta requirió la adquisición de reactivos de pureza industrial, inferior a la calidad grado analítico empleada en escalas precedentes. Esto supone una modificación en la eficiencia del proceso por la potencial interferencia de compuestos no presentes en calidades superiores y la pérdida de calidad del reactivo en cuestión. Es por ello que se realizó un ensayo a escala laboratorio para

comparar las eficiencias logradas con el sulfato ferroso de calidad analítica y el de calidad industrial.

Tabla 61. Prueba Laboratorio. Influencia del grado de pureza del Sulfato Ferroso

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2957
Fe Analítico c/ agitación	1	1613
Fe Analítico c/ agitación (2h)	2	1363
Fe Industrial c/ agitación	1	1459
Fe Industrial c/ agitación (2h)	2	1171

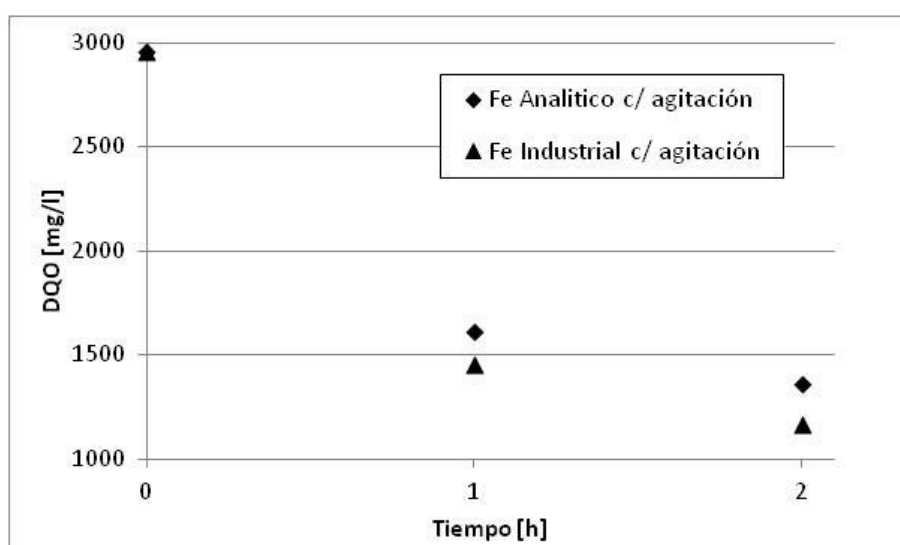


Figura 71: Ensayo Planta 1: Prueba Laboratorio. Influencia del grado de pureza del Sulfato Ferroso

Se puede apreciar que el sulfato ferroso de calidad industrial presentó una eficiencia similar respecto de aquel de calidad analítica. Esto permite establecer la utilización del reactivo con calidad industrial en ensayos futuros, tanto dentro del marco del presente proyecto como luego de su concreción, durante la eventual operación de la planta móvil mediante proceso Fenton.

Ensayo Planta 2

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Acidificante: ácido sulfúrico; T = 25 °C; Antiespumante: si; Agitación = para incorporación de reactivos; $DQO_{\text{inicial}} = 2928 \text{ mg/l}$; Procedencia muestra: P5.

El volumen de lote permitió garantizar que, aplicando el proceso a una escala no realizada anteriormente y desconociendo el comportamiento del sistema en su conjunto, no se genere el rebalse de la espuma generada, tanto durante la acidificación

del lixiviado como durante el agregado del peróxido, lo que supondría una contaminación del medio circundante. Las condiciones del ensayo fueron fijadas en función de los resultados hallados en escalas inferiores, laboratorio y piloto, como fuera descripto anteriormente, realizando un estudio a largo plazo, con un tiempo de residencia de 48 h.

Tabla 62. Cinética de degradación DQO por Proceso Fenton hasta 48 h

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente P5	0	2928
Planta 2	1	1228
Planta 2	2	1075
Planta 2	3	960
Planta 2	24	623
Planta 2	48	351

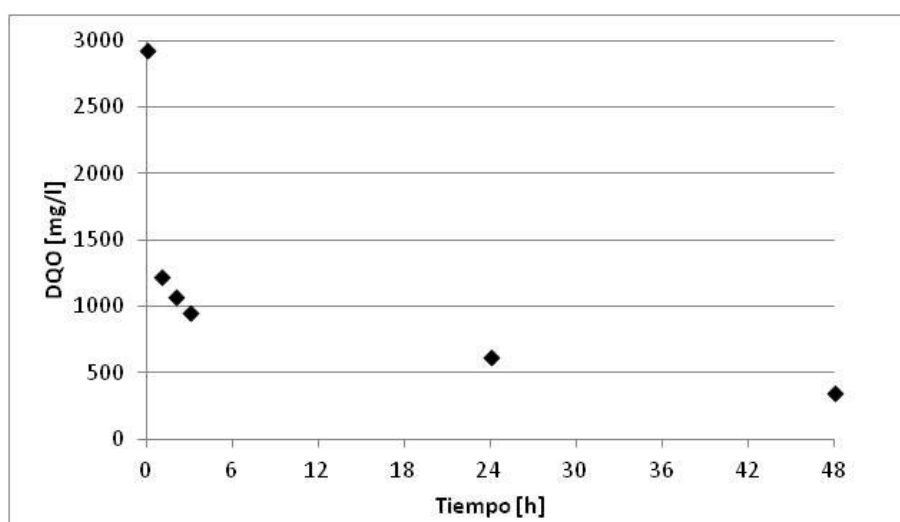


Figura 72: Ensayo Planta 2 - Cinética de degradación DQO por Proceso Fenton hasta 48 h

Se puede apreciar, en primera instancia, que el cambio de escala no afectó la cinética del proceso Fenton a corto tiempo (hasta las 3 h), ni sensiblemente las eficiencias globales a largo plazo (48 h). Se destaca que la eficiencia de remoción de DQO alcanzó valores próximos al 65% luego de 3 h y de cerca del 90% luego de 48 h de residencia.

Ensayo Planta 3

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Acidificante: ácido sulfúrico; T = 25 °C; Antiespumante: si; Agitación = para incorporación de reactivos; $DQO_{inicial} = 2928 \text{ mg/l}$; Procedencia muestra: P4.

La potencial variabilidad, propia de una muestra compleja a la cual se le realiza un proceso de tratamiento también complejo a gran escala, obliga a realizar una prueba de repetibilidad, es decir, evaluar si el mismo proceso realizado sobre una muestra muy similar arroja resultados similares. Esto permitirá deslindar la variabilidad de los resultados de los errores aleatorios y atribuirla a las condiciones de ensayo. Para ello se repitió el Ensayo Planta 2, replicando las condiciones pero con una muestra que procede de la Pileta 4.

Tabla 63. Cinética de degradación DQO por Proceso Fenton hasta 48 h. Evaluación Repetibilidad del Proceso

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente P4	0	3034
Planta 3	1	1190
Planta 3	2	1056
Planta 3	3	949
Planta 3	24	599
Planta 3	48	195

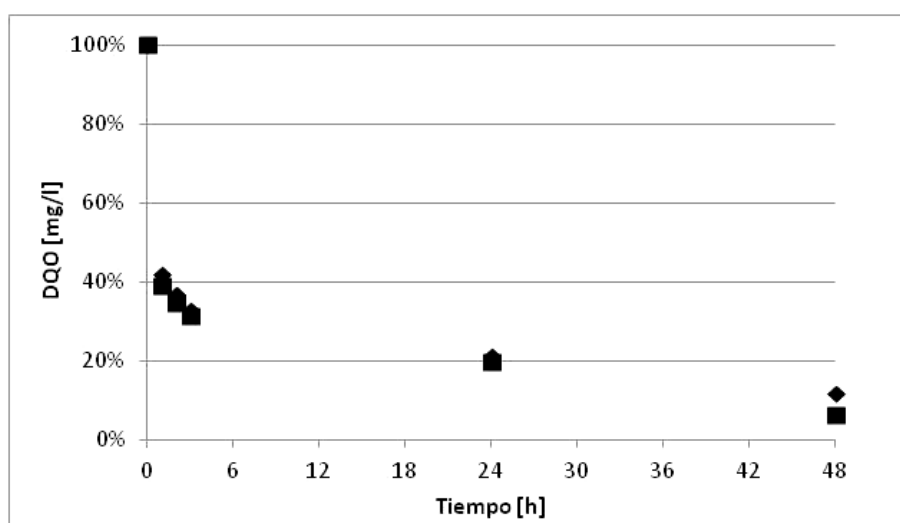


Figura 73: Ensayo Planta 3 - Cinética de degradación DQO por Proceso Fenton hasta 48 h. Evaluación Repetibilidad del proceso

Se puede observar que los resultados del Ensayo Planta 3 son muy similares a los del Ensayo Planta 2, lo que da cuenta de un proceso cuyo comportamiento se podría referir a las condiciones del ensayo. Este resultado es importante ya que evidencia al proceso Fenton como fiable y repetible, algo deseado en la operación de procesos industriales.

Ensayo Planta 4. Prueba Laboratorio

Condiciones: $[H_2O_2] = 0.2, 0.4, 0.8 \text{ M}$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; $pH = 3 \text{ UpH}$; Acidificante: ácido sulfúrico; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Antiespumante: no; Agitación = para incorporación de reactivos; $DQO_{\text{inicial}} = 2779 \text{ mg/l}$; Procedencia muestra: P5.

Frente a variaciones de caudal y carga contaminante, es preciso conocer la respuesta del proceso de tratamiento aplicado. El incremento en la concentración de los reactivos Fenton ($[H_2O_2]$ y $[Fe^{2+}]$) permitiría el tratamiento de mayores cargas contaminantes. Es por esto que se realizaron ensayos a escala laboratorio (como retroalimentación del escalado) evaluando hasta las 24 h las degradaciones logradas frente al mismo efluente pero incrementando la concentración de los reactivos Fenton.

Tabla 64. Prueba Laboratorio. Incremento de la concentración de reactivos de grado industrial

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente	0	2779
Peróxido 0,2 M	1	1676
Peróxido 0,2 M	2	1618
Peróxido 0,2 M	24	1208
Peróxido 0,4 M	1	1352
Peróxido 0,4 M	2	1238
Peróxido 0,4 M	24	1091
Peróxido 0,8 M	1	1085
Peróxido 0,8 M	2	1047
Peróxido 0,8 M	24	974

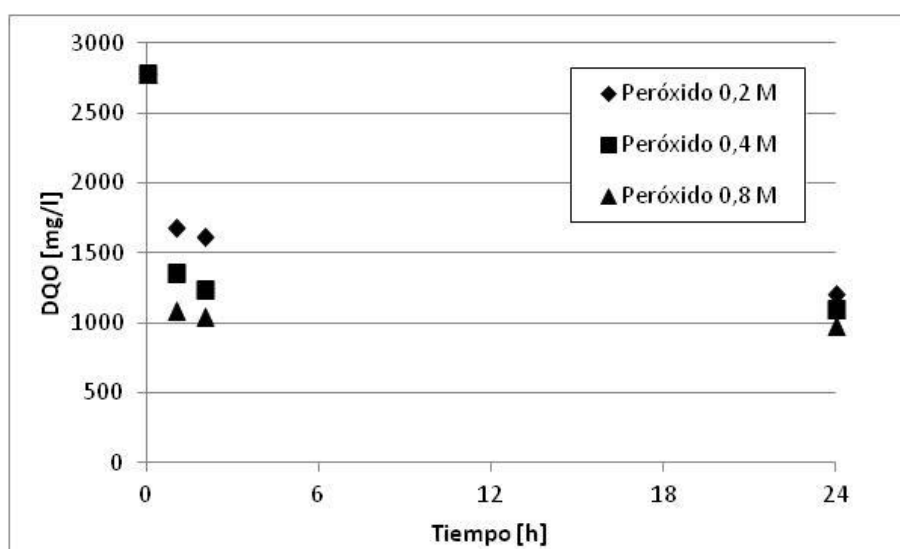


Figura 74: Ensayo Planta 4.Prueba Laboratorio: Incremento de la concentración de reactivos de grado industrial

Las reducciones de DQO logradas luego de 24 h de proceso se ubican entre el 60% y el 70% para concentraciones de peróxido de 0,2 M y 0,8 M respectivamente, dando cuenta de la sensibilidad del proceso para ese tiempo de residencia.

Por otra parte, la cinética del proceso a corto tiempo, hasta las 2 h, muestra que un incremento de los reactivos incrementa significativamente la degradación de la DQO, aproximadamente del 40% al 60%. Esto permite contemplar la adopción de medidas de gestión frente a pulsos de carga contaminante, permitiendo resolver con bajo tiempos de residencia una porción significativa de la carga del efluente.

Ensayo Planta 5

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Acidificante: ácido sulfúrico; T = 25 °C; Antiespumante: si; Agitación = para incorporación de reactivos; DQO_{inicial} = 3275 mg/l; Procedencia muestra: P5.

La aplicación de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación como el proceso Fenton contempla, en general, su acoplamiento a sistemas convencionales en dos puntos de la línea de procesos: antes del tratamiento biológico basado en el incremento de la biodegradabilidad lograda al ser aplicados sobre el efluente a tratar y, como otra opción, luego de los tratamientos convencionales como tratamiento terciario de pulimento del efluente que está siendo tratado.

Los resultados obtenidos indicaron que la biodegradabilidad no fue mejorada para este caso en particular de la aplicación de Fenton a lixiviados maduros. De este modo, el acoplamiento del proceso Fenton como etapa de pulimento luego del tratamiento biológico convencional en operación en la planta resultó la mejor alternativa.

Es por ello que se planteó el acoplamiento de la tecnología Fenton a la corriente de salida del proceso biológico existente en la planta, con alimentación aplazada que simula condiciones operativas reales, esto es, se empleó en este caso la carga del reactor a partir un flujo de salida del sistema biológico que ha quedado retenido 12 horas antes del inicio del ensayo Fenton.

Tabla 65. Acoplamiento con el sistema biológico de tratamiento. Peróxido 0,2 M

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente P5	0	3275
Planta 5	1	957
Planta 5	2	791
Planta 5	3	589
Planta 5	24	441

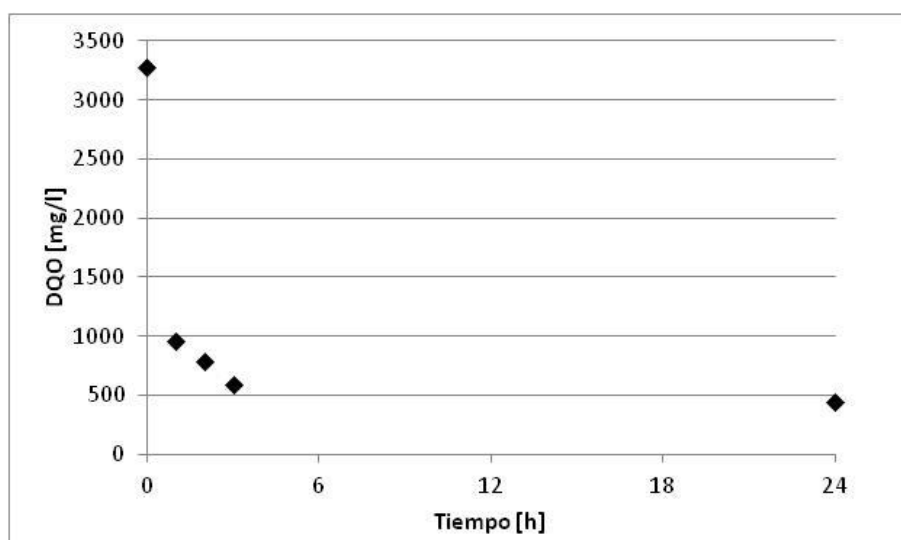


Figura 75: Ensayo Planta 5 - Acoplamiento con el sistema biológico de tratamiento. Peróxido 0,2 M

Se logró una reducción de la DQO del 82% a las 3 h y del 87% luego de 24 h, acoplando el proceso Fenton a la salida del tratamiento biológico existente.

Vista la operación *batch* del proceso y los resultados del acoplamiento, es razonable plantear que el proceso Fenton podría ser aplicado, además del tratamiento de los lixiviados de P4 y P5, al afino de la corriente resultante del proceso biológico existente en el Relleno Sanitario.

Ensayo Planta 6

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; $pH = 3 \text{ UpH}$; Acidificante: ácido sulfúrico; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Antiespumante: si; Agitación = para incorporación de reactivos; $DQO_{\text{inicial}} = 3017 \text{ mg/l}$; Procedencia muestra: P5.

Previendo la necesidad de operación con tiempos de residencias reducidos y elevados valores de reducción de la carga contaminante remanente del efluente que ya fue tratado biológicamente, se realizó el ensayo de acoplamiento duplicando la concentración de los reactivos del proceso Fenton, buscando mejorar la cinética del proceso. En este caso, la carga del reactor se realizó inmediatamente antes al inicio del ensayo, esto es, simulando una condición real de acoplamiento en continuo.

Tabla 66. Acoplamiento con el sistema biológico de tratamiento. Peróxido 0,4 M

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente P5	0	3017
Planta 6	1	2116
Planta 6	2	1812
Planta 6	3	1527
Planta 6	24	736

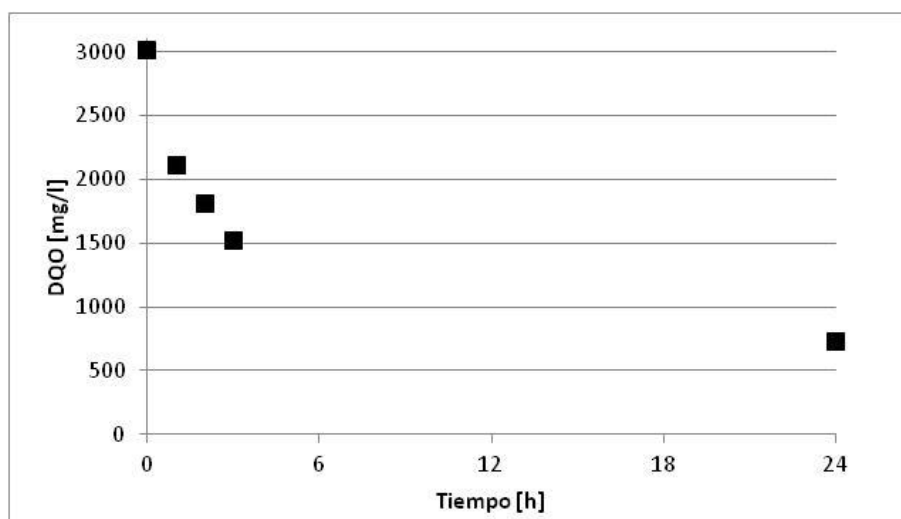


Figura 76: Ensayo Planta 6 - Acoplamiento con el sistema biológico de tratamiento. Peróxido 0,4 M

La reducción en los valores de DQO a corto tiempo fueron significativamente menores, reduciendo de 80% en el Ensayo Planta 4 al 50% en el Ensayo Planta 5. Esto estuvo acompañado por un incremento de temperatura en el reactor, iniciando el ensayo a 22 °C y llegando a 28 °C y 32 °C luego de 1 h y 3 h de proceso, respectivamente. Este es un problema operacional reportado que no se presentó sino hasta la realización de este ensayo. Sin embargo, evaluando los valores de DQO luego de 24 h se puede apreciar que la eficiencia es comparable entre los Ensayos Planta 4 y 5 (entre 75 y 85%). Como conclusión del ensayo, la interacción con el flujo fresco proveniente del proceso biológico (con biomasa presente) no mejoró la eficiencia del tratamiento aún con el incremento en la concentración de los reactivos Fenton.

Ensayo Planta 7.

Condiciones: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; pH = 3 UpH; Acidificante: ácido sulfúrico; T = 25 °C; Antiespumante: sí; Agitación = para incorporación de reactivos; $DQO_{\text{inicial}} = 2820 \text{ mg/l}$; Procedencia muestra: P5.

La operación de la planta móvil con los sucesivos lotes tratados permitió evaluar alternativas que posibiliten una mejora en su utilización. En el último ensayo, se buscó optimizar la utilización de la planta móvil, una vez establecidos las condiciones de base en los ensayos anteriores. Se pudo apreciar que la espuma formada no supera el 10% del volumen tratado (empleando producto antiespumante). Esto permitió considerar incrementar el volumen de líquido tratado durante el proceso.

Tabla 67. Tratamiento con volumen de reactor optimizado

Muestra	tiempo [h]	DQO [mg/l]
Efluente P5	0	2820
Planta 7 - OptiVolumen	1	1969
Planta 7 - OptiVolumen	2	1546
Planta 7 - OptiVolumen	3	1380
Planta 7 - OptiVolumen	24	861
Planta 7 - OptiVolumen	48	681

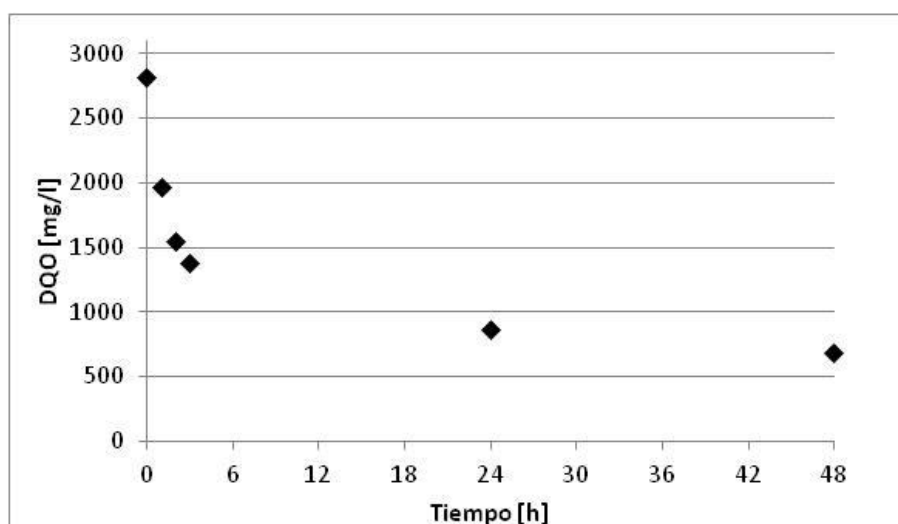


Figura 77: Ensayo Planta 7 – Tratamiento con volumen de reactor optimizado

Se logró una degradación muy importante de la DQO a las 48 h, del orden del 75%. Si bien el resultado es importante considerando que la DQO es un parámetro global para representar la contaminación, el rendimiento no fue mejor al logrado en ensayos precedentes. Esto podría deberse a que la agitación empleada durante la incorporación de reactivos y homogenización del sistema fue deficiente. Es posible que la utilización de un volumen de reacción mayor haya sido el origen de la dificultad, no habiendo sido evidenciado previamente. Se espera que una mejora en las condiciones de agitación durante el inicio del proceso mejore el rendimiento, haciéndolo comparable, por ejemplo, a los del Ensayo Planta 2.

VI.III.Elaboración de Manual de Operaciones

La realización de los ensayos y análisis de los resultados presentados no tendría oportunidad de transferencia cierta si no se arbitraran herramientas que permitan la aplicación de la tecnología por terceros y sin solución de continuidad. Es por esto que se estableció por parte del equipo técnico como condición ineludible para la ejecución del proyecto, la redacción de un manual de operaciones de la planta, donde conste el protocolo para el tratamiento de los lotes y las condiciones de ensayo y operativas de la planta para ser empleados como referencia y una lista de problemas frecuentes y alguna alternativa para su resolución.

El **Manual del operador del reactor Fenton** ha sido elaborado y, por extensión y para facilitar su uso independiente, forma parte de los anexos del presente informe (Anexo V).

VI.IV. Aspectos experimentales más relevantes – Escala Planta

El tratamiento de los 5 lotes de lixiviados contemplados en Escala Planta fue desarrollado completamente. Los reactivos empleados en esta etapa fueron:

Tabla 68. Reactivos empleados en Escala Planta

	Reactivo	Fórmula	Calidad	Marca
Sal de Fe ²⁺	Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Industrial	Servinlab®
Oxidante	Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	Industrial, 60%	Interox®
Acidificante	Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Industrial, 25%	Servinlab®
Inhibidor	Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	Analítica	Biopack®
Antiespumante	Glenzol 5919	No reportada	Industrial	Glenzol®
Neutralizante	Hidróxido de sodio	NaOH	Industrial, 25%	Glenzol®

Todos los aspectos del escalado fueron debidamente resueltos: la adaptación de los protocolos de ensayo, las condiciones de escalado empleadas, la realización de los ensayos en la Planta móvil, la utilización de reactivos de pureza industrial y aplicación de sustancia antiespumante entre otros.



Figura 78: Fotografía Planta Móvil



Figura 79: Imágenes de lotes en tratamiento en la planta móvil

VI.V. Eficiencias globales – Escala Planta

La eficiencia en la descontaminación del lixiviado, determinada mediante los 6 parámetros empleados para el seguimiento (DQO, DBO, Fe soluble, Mn, ABS y N-NH₃), se presentan en la Tabla 69.

Tabla 69: Resumen de resultados de la Etapa III – Escala Planta.

ENSAYO	ETAPA PLANTA											
	DQO	DEG (%)	DBO	DEG (%)	Fes	Veces el inicial	Mn	DEG (%)	ABS	DEG (%)	N-NH ₃	DEG (%)
Planta 1												
Inicial	2957	65%										
Final	1037											
Planta 2												
Inicial	2928	88%	68	91%	15	11,07	3	-60%	7,4	93%	470	43%
Final	351		6		166		4,8		0,52		266	
Planta 3												
Inicial	3034	94%	78	90%	15	12,53	3,8	-39%	7,8	93%	476	49%
Final	195		8		188		5,3		0,52		244	
Planta 4												
Inicial	2779	65%	82	63%	21,2	21,79	4,5	-62%	6,6	85%	610	52%

Final	974		30		462		7,3		1,02		294	
Planta 5												
Inicial	3275	92%	60	88%	31	2,26	6,3	25%	1,8	71%	39	44%
Final	275		7		70		4,7		0,52		22	
Planta 6												
Inicial	3017	82%	58	88%	31	8,55	6,9	23%	1,87	72%	50	32%
Final	550		7		265		5,3		0,52		34	
Planta 7												
Inicial	2820	78%	72	92%	48,3	0,53	8,77	54%	2,88	77%	500	63%
Final	626		6		25,5		4,01		0,65		183	
Prom. Inicial	2973	80%	69,7	85%	26,9	9,45	5,5	-10%	4,7	82%	357,5	47%
Prom. Final	573		10,7		196,1		5,2		0,6		173,8	
Máximo	1037,0	94%	30,0	92%	462,0	21,79	7,3	54%	1,0	93%	294,0	63%
Mínimo	195,0	65%	6,0	63%	25,5	0,53	4,0	-62%	0,5	71%	22,0	32%

Se pueden apreciar que, en las condiciones ensayadas, las degradaciones logradas en la Escala Planta son comparables con las escalas anteriores (Laboratorio y Piloto) en cuanto a DBO y ABS con reducciones del 85% y el 80%, respectivamente. Para el caso de la DQO y el N-NH₃ se lograron mejoras sustanciales, del 55% al 80% y del 32% al 47% respectivamente. Por otra parte los resultados de Mn y Fe son producto de la variabilidad del parámetro y propios de la tecnología aplicada, respectivamente.

Las técnicas de muestreo, tiempos de operación, inhibición de muestras destinadas a DQO y determinación de parámetros resultaron adecuadas para la Escala Planta. Los protocolos pudieron ser aplicados adecuadamente.

Producto de la aplicación de las condiciones de escalado de forma adecuada, las condiciones de operación en Escala Planta no difieren sustancialmente de aquellas de escala inferiores. Quedaron definidas de la siguiente forma: [H₂O₂] = 0,2 M; [H₂O₂]/[Fe²⁺] = 50; pH = 3 UpH; Acidificante: ácido sulfúrico; T = 25 °C; Antiespumante: incorporación 0,1% (máximo); Agitación = únicamente para incorporación de reactivos.

VI.VI. Conclusiones Etapa III – Escala Planta

- Se logró ejecutar completamente la Etapa III – Escala Piloto, durante la cual se realizaron un total de 7 ensayos, 5 en la planta piloto y se elaboró un manual de operaciones de la planta móvil.
- La adaptación del protocolo de ensayo, las técnicas analíticas aplicadas y tiempos de muestreo permitieron un adecuado seguimiento del proceso de tratamiento.

- Quedaron definidas las condiciones para llevar adelante el tratamiento del lixiviado a escala planta: $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 50$; $pH = 3$ UpH; Acidificante: ácido sulfúrico; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Antiespumante: incorporación 0,1% (máximo); Agitación = únicamente para incorporación de reactivos.
 - La aplicación del proceso Fenton a Escala Planta en base a las condiciones establecidas en escalas inferiores permitió lograr una significativa descontaminación: 80% de la DQO, 85% de la DBO, 82% de ABS y casi del 50% para $N-NH_3$. El incremento en la concentración de Fe soluble es propio de su incorporación al sistema como reactivo Fenton
 - El proceso Fenton mostró ser una tecnología adecuada para el tratamiento de los lixiviados de las piletas 4 y 5 del Relleno Sanitario Zona Sur de la provincia de Misiones.
-

VII. EVALUACIÓN DE LA TENDENCIA DE LOS LIXIVIADOS

La recopilación de datos constituye un pilar fundamental en proyectos de tratamiento de efluentes ya que permite realizar un análisis de la evolución temporal de las características fisicoquímicas de los lixiviados, pensar en su tratamiento más allá de sus condiciones presentes, resolviendo potenciales requerimientos a mediano y largo plazo y permite establecer un punto de partida para identificar objetivos claros y predecir posibles comportamientos de la aplicación de la tecnología de tratamiento en función del tiempo de operación del relleno.

Originalmente, como fuente de datos fue previsto el organismo de contralor de la concesión. Sin embargo, vista la naturaleza de los datos requeridos que corresponden a aspectos operativos de la gestión de los lixiviados y su tratamiento en el interior del predio del Relleno Sanitario Zona Sur, que no están disponibles en el organismo de contralor, el relevamiento y análisis de los datos fue realizado en base a la información puesta a disposición por la concesionaria del servicio. Estos datos constituyen los **datos históricos**.

Los datos históricos de las celdas 4, 5 y 12 y de las piletas 1, 2, 3 y 6 fueron analizados empleando los estadísticos media, máximo y mínimo, con foco en los parámetros de interés del proyecto: DQO (Demanda Química de Oxígeno), DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno) y NH_3 (Amoníaco). En base a los datos, se realizó la evolución temporal con los datos disponibles, que inician en 2017.

Por otra parte, durante la ejecución del proyecto, los datos fueron ampliados sustancialmente por medio de la incorporación de múltiples parámetros a partir de la caracterización del lixiviado y la determinación de parámetros de muestras empleadas en las etapas laboratorio, piloto y planta, constituyendo los **datos recientes**.

Para el caso de las piletas 4 y 5, eje de la ejecución del proyecto, a los datos históricos proporcionados por la empresa concesionaria se adicionaron los datos recientes, obtenidos durante el desarrollo del presente proyecto. Esto permitió actualizar y profundizar la información de las características del lixiviado contenido en las mencionadas piletas y evaluar su evolución temporal.

Si bien en las secciones siguientes se presenta el análisis de los datos en base a descriptores estadísticos, la totalidad de los datos está incluida en las hojas de cálculos que se presentan como anexo digital al presente informe, de acuerdo a lo acordado contractualmente.

VII.I. Evolución temporal de los lixiviados: datos históricos

En este apartado se presenta, en base a datos históricos, los valores medios, mínimos y máximo de los parámetros DQO, DBO y NH₃ en base a muestras suministradas por la empresa concesionaria correspondientes a las celdas 4, 5 y 12 (en procesos de carga y recarga desde 2017) y, además, de las piletas 1, 2, 3 y 6 (que reciben alternativamente los lixiviados de las mencionadas celdas). Seguidamente, se realiza una evaluación de la evolución temporal de los mismos.

A. Celdas 4 y 5: Producto de las recargas de las celdas a lo largo de la operación del Relleno, el lixiviado proveniente de las celdas 4 y 5 son una mezcla de lixiviados jóvenes (recarga reciente), intermedios (primera recarga) y maduros (carga inicial).

Tabla 70: Valores de referencia celda 4

CELDA 4	Valor máximo	Valor mínimo	Media
Amoníaco (mg/l)	1386	1100	1268,9
DBO (mg/l)	1770	920	1255,7
DQO (mg/l)	5363	4880	5086,4
DBO/DQO	0,36	0,17	0,25

Tabla 71: Valores de referencia celda 5

CELDA 5	Valor máximo	Valor mínimo	Media
Amoníaco (mg/l)	1900	1120	1420,5
DBO (mg/l)	1690	950	1348,0
DQO (mg/l)	6665	3920	5325,3
DBO/DQO	0,36	0,19	0,25

Se observa una concentración de amoníaco inhibitoria para procesos biológicos. Su tratamiento por medios biológico debe realizarse con cautela para evitar dificultades operativas, manteniendo los parámetros de control que permiten el desarrollo de la flora apropiada. Además, se observa que presentan una carga elevada para DBO y DQO, con una biodegradabilidad aceptable para tratamientos convencionales.

El bajo número de muestras existentes de la celda 4, tres datos comprendidos en menos de un mes en el 2017, impide un análisis temporal.

Para la celda 5 se disponen de 5 muestras distribuidas en un año, número que permite presentar tendencias aunque las mismas deberán ser consideradas con cautela. En la Figura 80 se distingue Amoniaco y DQO en aumento, acompañado por una disminución en el tiempo de los valores de DBO. La Figura 81 da cuenta de una disminución de la biodegradabilidad.

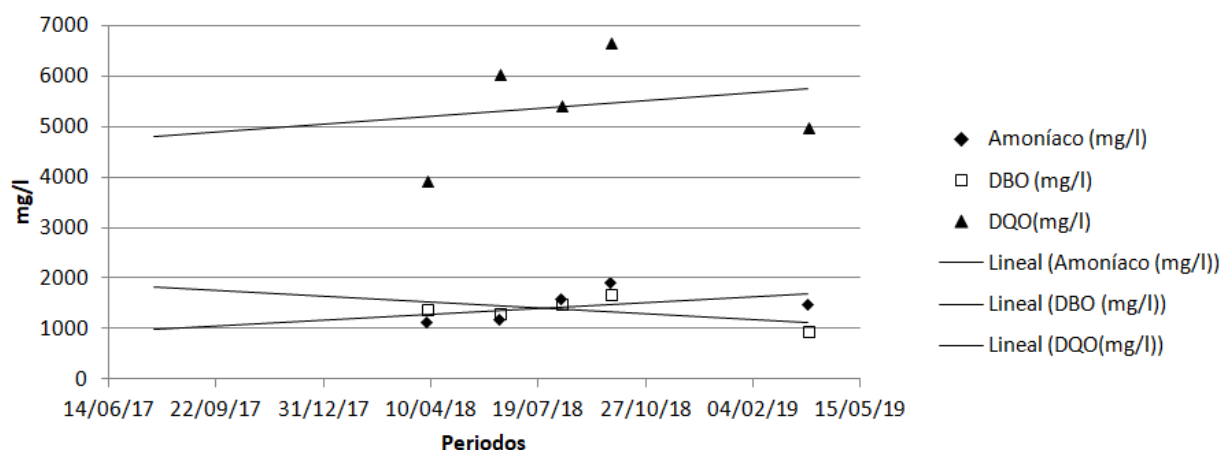


Figura 80: Tendencia temporal celda 5

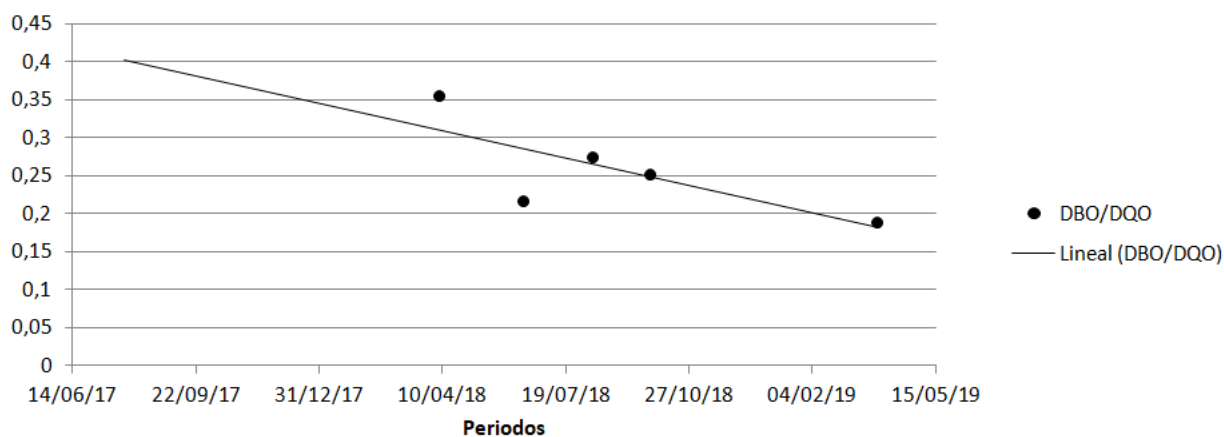


Figura 81: Tendencia temporal-relación DBO/DQO celda 5

Independientemente de lo presentado, debe considerarse que las celdas 4 y 5 se encuentran actualmente en proceso de recarga, de modo que los valores de las tendencias podrían modificarse sustancialmente debido al ingreso de lixiviado fresco en la línea de colección.

B. Celda 12: corresponde a lixiviados frescos jóvenes. Proviene de una celda recientemente cargada (agosto 2017 a diciembre 2018).

Tabla 72: Valores de referencia celda 12

CELDA 12	Valor máximo	Valor mínimo	Media
Amoníaco (mg/l)	1870	670	1308,8
DBO (mg/l)	11500	960	3899,3
DQO (mg/l)	70164	7700	20885,9
DBO/DQO	0,35	0,09	0,20

La carga contaminante y elevada variabilidad en los parámetros de este flujo, requiere de ecualización previa para luego ser incorporado a un sistema de tratamiento. Los valores de muestreo obtenidos para la celda 12, actualmente en carga, evidencian una disminución de los valores de DBO y DQO (Figura 82), acompañada de un incremento del amoníaco y la biodegradabilidad.

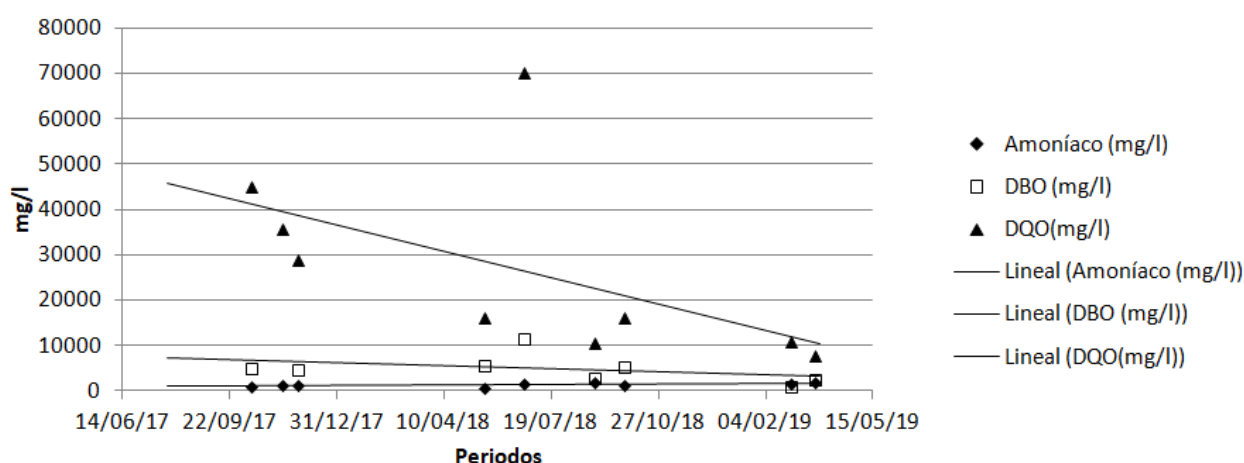


Figura 82: Tendencia temporal celda 12

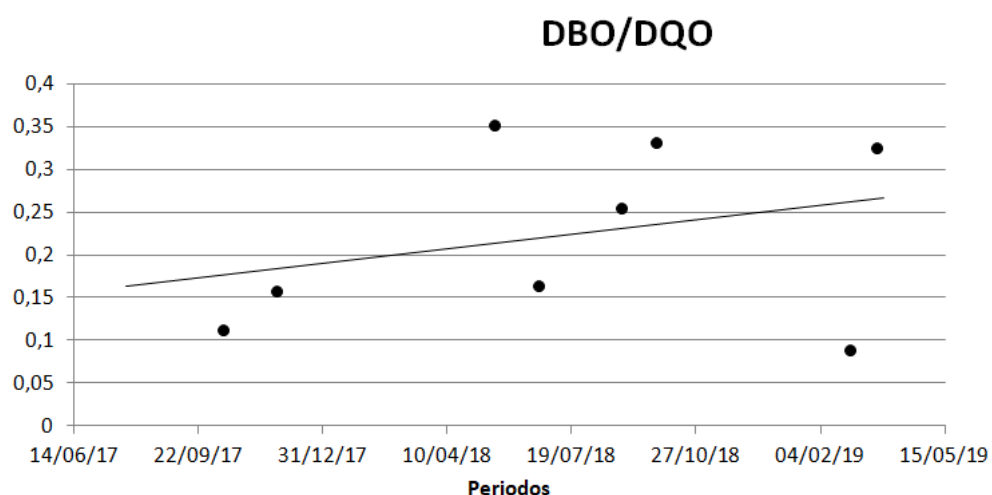


Figura 83: Tendencia temporal-relación DBO/DQO celda 12

Este incremento de la biodegradabilidad responde a la permanente generación de lixiviado joven, y es razonable durante el proceso de carga de la celda. Se destaca, la elevada carga de materia orgánica de esta corriente, con valores punta de 11500 mg/l y 70164 mg/l para DBO y DQO respectivamente.

C. Piletas 1, 2 y 3: corresponde a lixiviados ecualizados y destinados a su tratamiento por métodos convencionales.

Tabla 73: Valores de referencia pileta 1

PILETA 1	Valor máximo	Valor mínimo	Media
Amoníaco (mg/l)	1090	316	562,4
DBO (mg/l)	1840	200	649,1
DQO (mg/l)	6460	2290	3024,2
DBO/DQO	0,80	0,07	0,21

Tabla 74: Valores de referencia pileta 2

PILETA 2	Valor máximo	Valor mínimo	Media
Amoníaco (mg/l)	1520	498	851,4
DBO (mg/l)	2040	290	761,7
DQO (mg/l)	6289	2400	3924,8
DBO/DQO	0,48	0,06	0,19

Los valores de amoníaco ubican al lixiviado próximo a la zona de inhibición de procesos biológicos, los valores de DBO y DQO arrojan una biodegradabilidad relativamente baja (20%) pero aún admisible en procesos biológicos.

No se disponen de datos históricos para la P3, razón por la cual no se presentan tablas ni la evolución temporal de los parámetros en cuestión.

En la Figura 84 puede observarse una tendencia de aumento en los parámetros de seguimiento, mientras que en la Figura 85 se ve una caída en la relación de DBO/DQO, lo que supone una muy leve y razonable disminución de la biodegradabilidad de los lixiviados con el correr del tiempo.

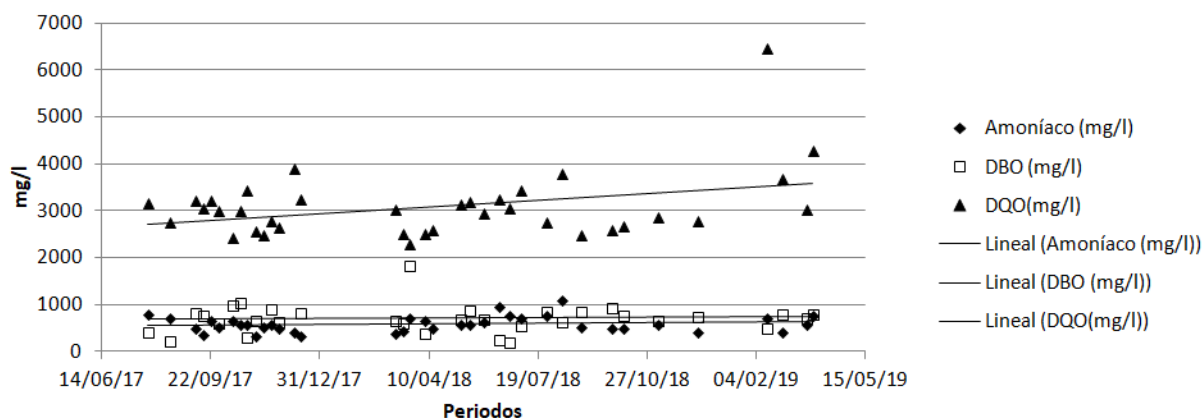


Figura 84: Tendencia temporal pileta 1

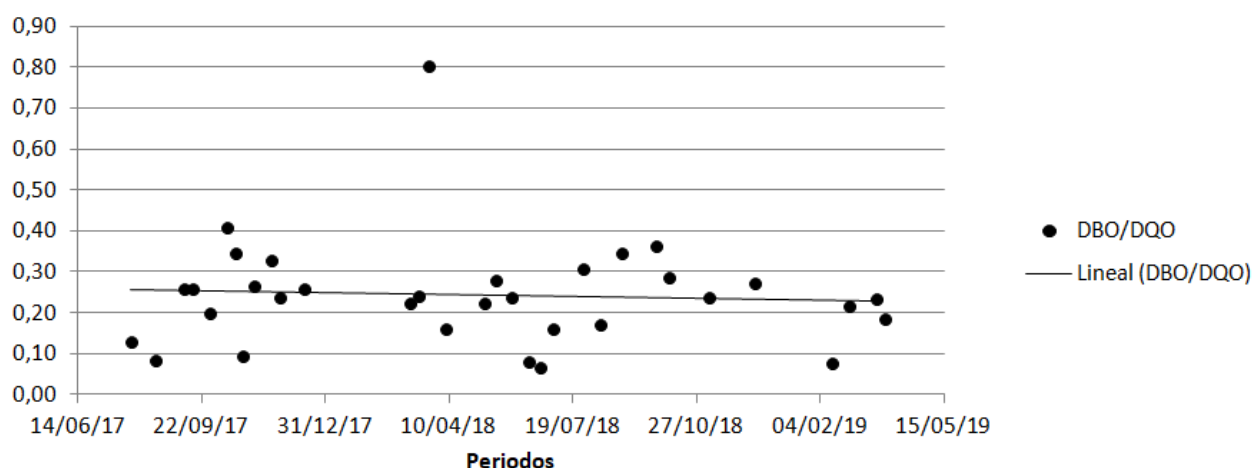


Figura 85: Tendencia temporal-relación DBO/DQO pileta 1

En la Figura 86 se analiza la pileta 2, con un comportamiento similar al de la pileta 1 en lo que respecta a los valores del parámetro de referencia amoníaco y DQO, presentando un incremento de ambos. Sin embargo la DBO presenta una tendencia a disminuir en el tiempo; esta tendencia también es observada en la relación DBO/DQO presentada en la Figura 87, indicando valores de biodegradabilidad hasta quedar por debajo del 20%.

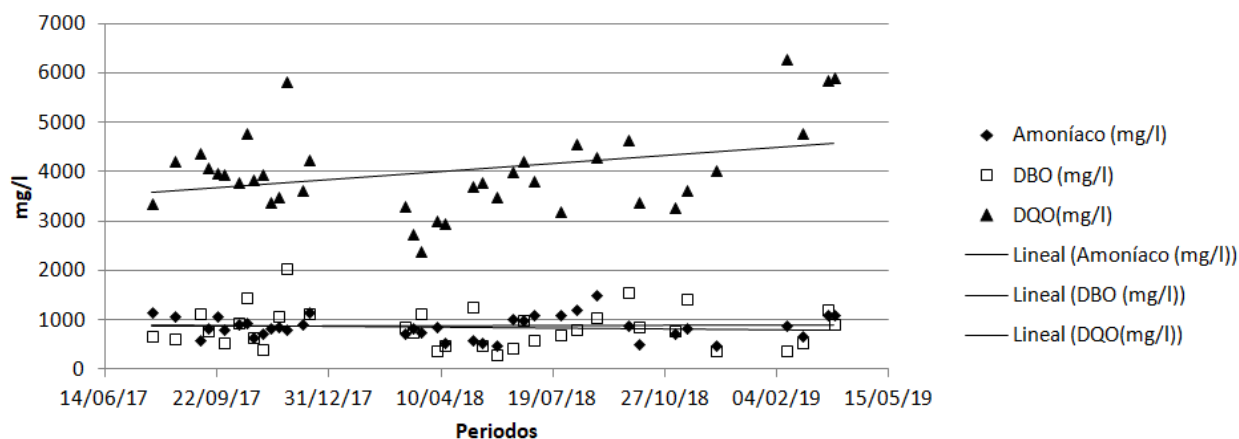


Figura 86: Tendencia temporal pileta 2

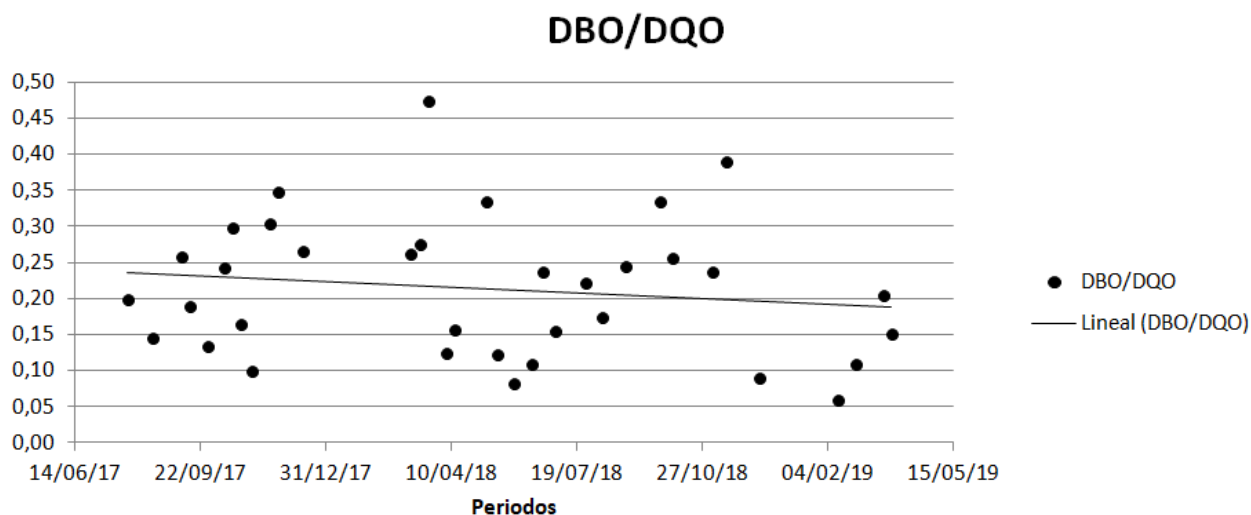


Figura 87: Tendencia temporal-relación DBO/DQO pileta 2

D. Pileta 6: corresponde a lixiviados recientes con incorporación frecuente de lixiviados frescos.

Tabla 75: Valores de referencia pileta 6

PILETA 6	Valor máximo	Valor mínimo	Media
Amoníaco (mg/l)	1960	330	942,3
DBO (mg/l)	3420	300	983,1
DQO (mg/l)	11943	3450	5176,8
DBO/DQO	0,29	0,07	0,18

Los valores representan un lixiviado fresco: elevada carga de materia orgánica (DBO y DQO) y elevados valores de amoníaco. Aunque con biodegradabilidad relativamente elevada (20% aprox.) los niveles de amoníaco podrían resultar inhibitorios para la aplicación directa de tratamientos biológicos convencionales.

En las figuras siguientes puede apreciarse la evolución temporal de los parámetros mencionados. Se destaca que el número de datos disponibles es baja (seis en total para cada parámetro) y que las tendencias se presentan para el mencionado cúmulo de datos y los resultados deben adoptarse con cautela.

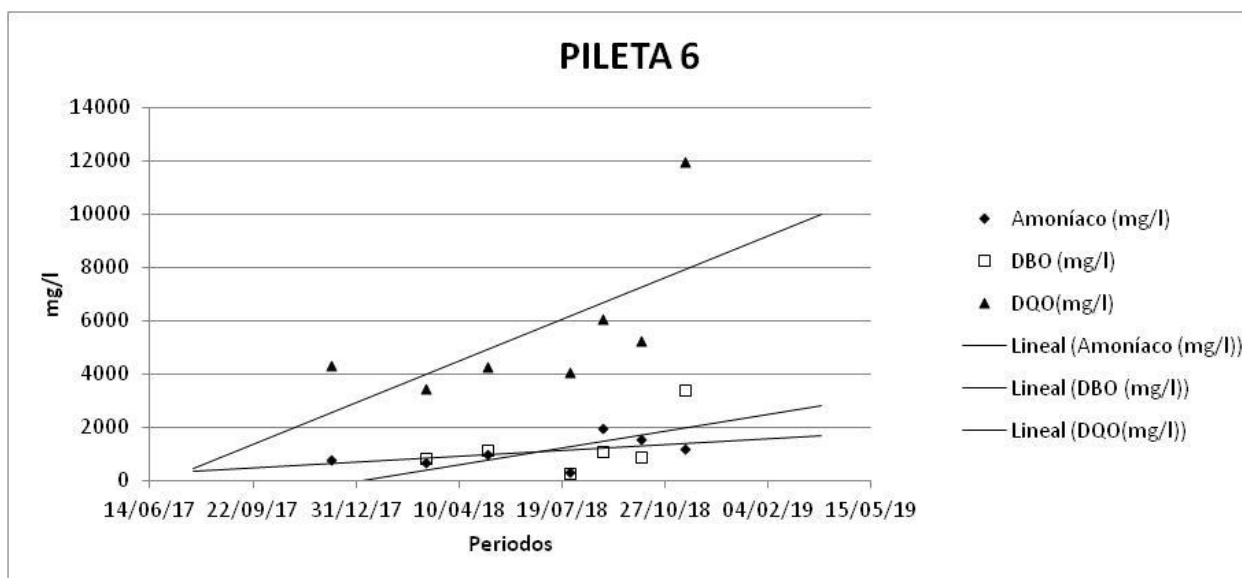


Figura 88: Tendencia temporal pileta 6

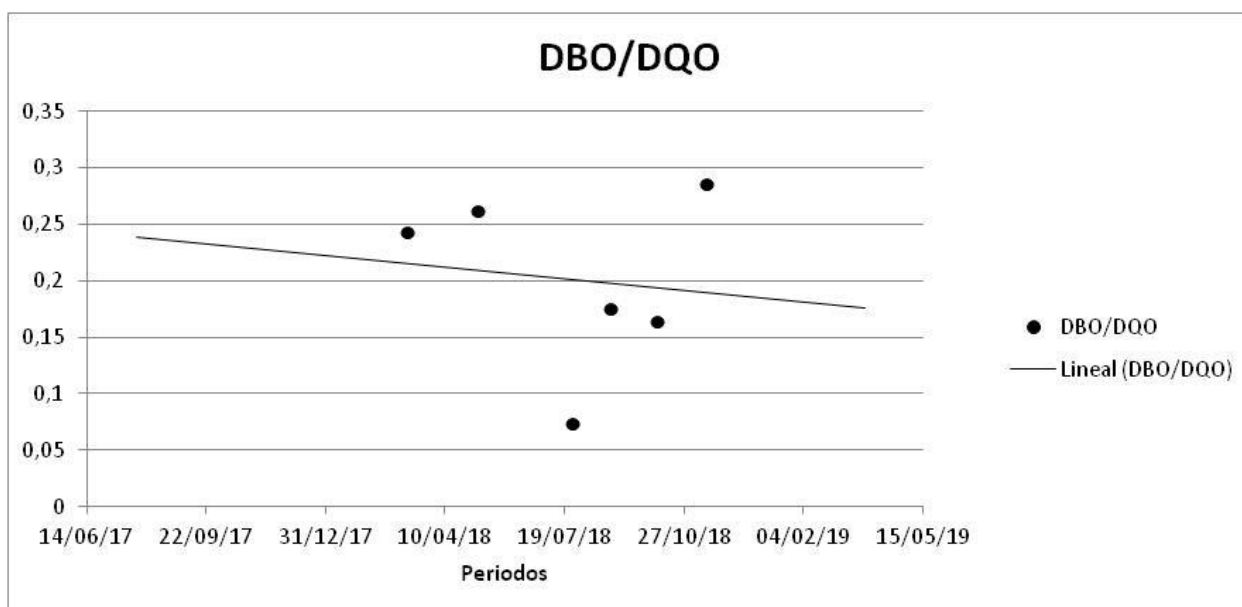


Figura 89: Tendencia temporal-relación DBO/DQO pileta 6

La actividad de carga frecuente de la pileta 6 determina su variabilidad. Se destaca que la maduración global del lixiviado explica la reducción progresiva en su biodegradabilidad. El elevado valor del último dato de DQO, podría modificar significativamente la tendencia. Un valor promedio para amoníaco próximo a los 1000 mg/l sin tendencia decreciente indica un efluente que, a medida que pase el tiempo, será más difícil de tratar por métodos biológicos o convencionales.

VII.II. Evolución temporal de los lixiviados: datos históricos + datos recientes

El lixiviado contenido en las piletas 4 y 5 constituyen el objeto de evaluación del tratamiento mediante tecnología Fenton del presente proyecto. En este sentido, se presentan los *datos históricos* junto con los *datos recientes* (obtenidos en el marco del presente proyecto), realizando una evolución temporal con la totalidad de los datos.

Pileta 4

Se destaca que la Pileta 4 no cuenta con datos históricos, esto es, el lixiviado contenido en Pileta 4 no fue caracterizado sino hasta la ejecución del presente proyecto. Esto acrecenta la importancia de la información obtenida durante las caracterizaciones realizadas como parte integral de este proyecto, definiendo sus condiciones, como fuera presentado en el apartado IV.I Caracterización de lixiviados.

Tabla 76: Valores datos recientes Pileta 4

PILETA 4	Media
DBO (mg/l)	98
DQO (mg/l)	3900
DBO/DQO	2,5%
Amoníaco (mg/l)	406
Mn (mg/l)	6,3
ABS (mg/l)	4,3
Fes (mg/l)	16

En este sentido, al no disponer de datos históricos, no se puede evaluar su evolución temporal.

Pileta 5

Los datos históricos se resumen en la Tabla 77. Los valores corresponden a la caracterización realizada únicamente en 2 oportunidades durante el año 2017. No se dispone de más datos.

Tabla 77: Valores datos históricos Pileta 5

PILETA 5	Valor máximo	Valor mínimo	Media
DBO (mg/l)	330	180	255
DQO (mg/l)	3210	3060	3135
DBO/DQO	10%	6%	8%
Amoníaco (mg/l)	1320	1260	1290
Mn (mg/l)	7,3	7,1	7,2
ABS (mg/l)	0,21	0,21	0,21
Fes (mg/l)	19	18	18,5

Del mismo modo que para los datos históricos, los valores con datos recientes obtenidos durante el proyecto (caracterización de lixiviados y determinación de parámetros de muestras empleadas para realización de ensayos de escala laboratorio, piloto y planta) se resumen en la Tabla 78.

Tabla 78: Valores datos reciente Pileta 5

PILETA 5	Valor máximo	Valor mínimo	Media
DBO (mg/l)	108	58	74
DQO (mg/l)	3627	1630	2743
DBO/DQO	4%	2%	3%
Amoníaco (mg/l)	1400	39	768
Mn (mg/l)	14,0	3,0	6,8
ABS (mg/l)	10,5	1,8	6,1
Fes (mg/l)	48,3	15,0	23,2

Para permitir una observación general de los datos históricos respecto de los recientes, se comparan los promedios de los datos históricos (Tabla 77) con los promedios de datos recientes obtenidos durante el proyecto (Tabla 78).

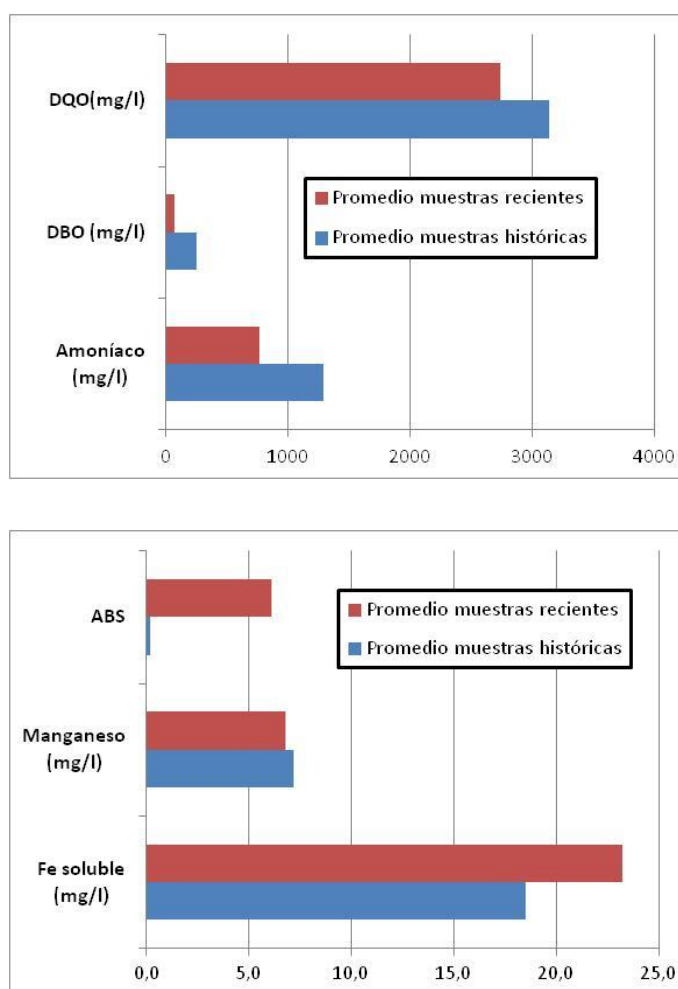
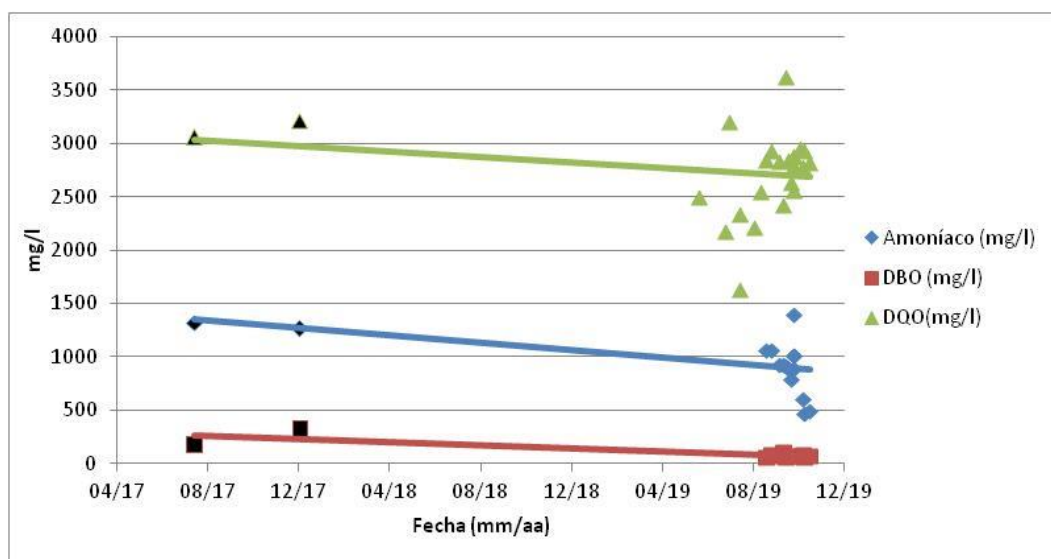


Figura 90: Comparativo de promedio de parámetros. Datos históricos vs. Datos recientes.

Uno de los aspectos observables en Tabla 77, Tabla 78 y Figura 90 es la elevada variabilidad en los parámetros analizados. En particular y sólo por mencionar un parámetro, el valor mínimo de DQO (tomando históricos y recientes) fue de 1630 mg/l mientras que el valor máximo fue de 3627 mg/l. Como implicancias de esto, es que el porcentaje de degradación del lixiviado mediante tecnología Fenton se podría ver afectado por el valor inicial de DQO y la relación peróxido/DQO inicial. Por otra parte, la biodegradabilidad del efluente (DBO/DQO) es muy baja y con reducción a lo largo del tiempo, en torno al 8% para datos históricos (2017) y del 3% para datos recientes (2019). Esto hace que su tratamiento convencional mediante métodos biológicos resulte inefectivo. A esto se suma la elevada concentración de N-NH₃, que podría resultar inhibitoria para el desarrollo bacteriano.

La baja disponibilidad de datos históricos (2 valores por parámetro) dificulta la presentación de una tendencia temporal robusta. A pesar de ello y combinando estos datos históricos suministrados por la empresa con los valores obtenidos en el marco del proyecto (datos recientes), se presentan algunas tendencias temporales de los parámetros DQO, DBO, N-NH₃, Fe soluble, Mn y ABS que deberán ser ponderadas cautelosamente.



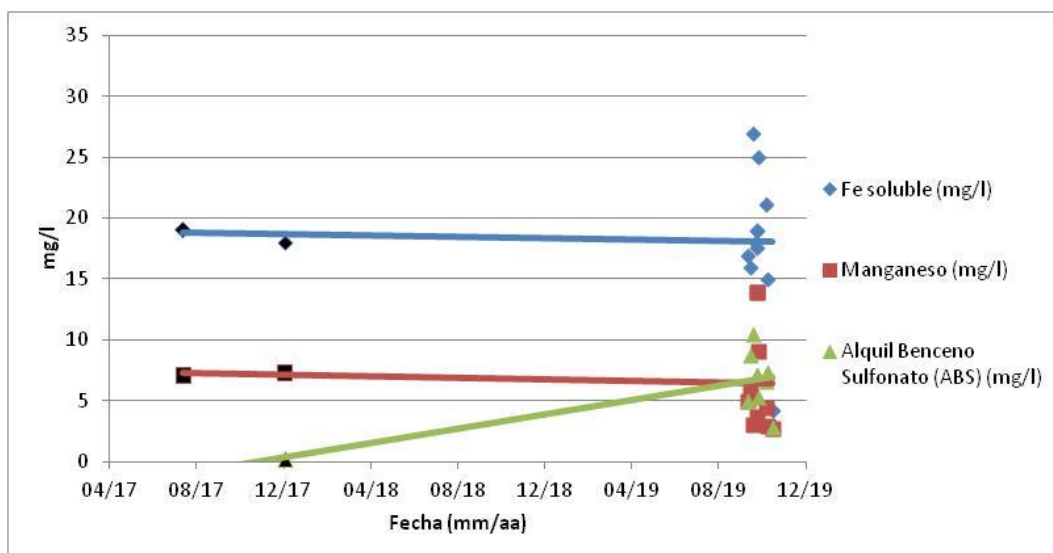


Figura 91: Evolución temporal de parámetros.

Se puede apreciar que los parámetros Fe y Mn prácticamente no han variado a lo largo del tiempo. Para DQO, DBO y N-NH₃ se observan descensos mientras que la muestra histórica única y sin réplica del ABS no permite hacer inferencias respecto al comportamiento de este parámetro.

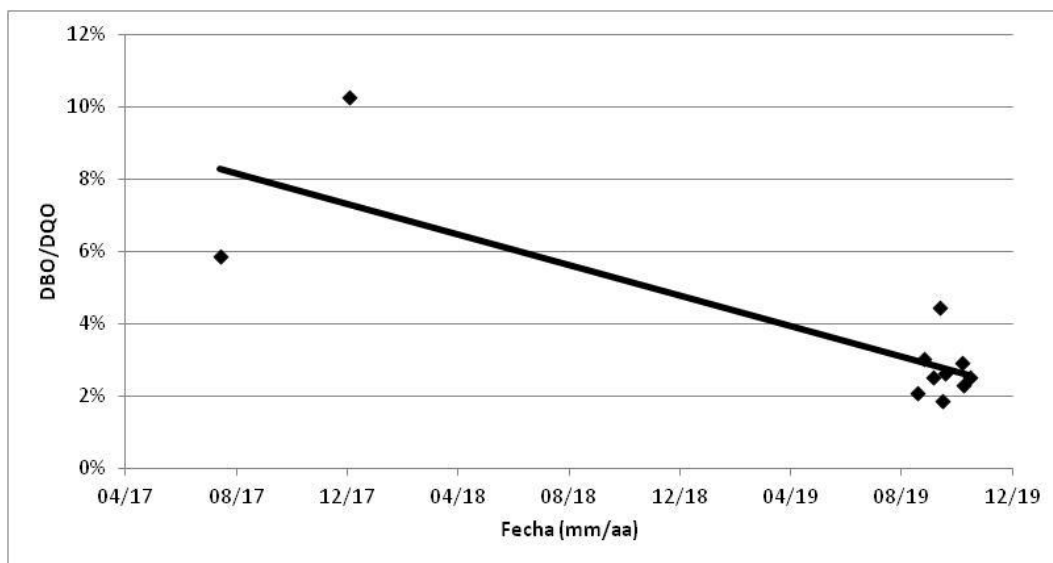


Figura 92: Evolución temporal relación DBO/DQO.

Se destaca que el valor promedio de DBO se ha reducido de (aproximadamente) 250 a 75 mg/l, esto es una caída del 70%. Esto se ve reflejado en la relación DBO/DQO que indica la biodegradabilidad del lixiviado. Esto confirma su condición de lixiviado maduro y con biodegradabilidad prácticamente nula, que respalda la necesidad de la aplicación de una tecnología más allá de los tratamientos convencionales para su tratamiento, como la tecnología Fenton.

VII.III. Conclusiones Evolución Temporal

- La información requerida para la evaluación de la tendencia temporal fue provista por la concesionaria del servicio, ya que la misma es de utilidad para la gestión y tratamiento de los lixiviados en el Relleno Sanitario en el interior del área de estudio, no teniendo vinculación con valores de vertido.
- La información histórica disponible permitió elaborar tendencias para diversos puntos de muestreo de lixiviado dentro del sistema de gestión y tratamiento de los mismos en el Relleno Sanitario.
- Los datos obtenidos durante el presente proyecto (datos recientes) permitieron caracterizar a tiempo presente los lixiviados de Piletas 4 y 5, objeto del presente proyecto, siendo para Pileta 4 los únicos datos existentes, lo que otorga relevancia al trabajo realizado.
- En general, los datos indican que los lixiviados, ya sean jóvenes o maduros, presentan una biodegradabilidad relativamente baja y elevados niveles de amoníaco. Esto dificulta su tratamiento mediante tecnologías convencionales (como las biológicas).
- Las tendencias temporales, en general, indican que la biodegradabilidad de los lixiviados se reduce con el tiempo y que los valores de amoníaco no se reducen significativamente. En términos de tratamiento, esto indica que con el paso del tiempo se dificultará su tratamiento por vía biológica convencional.
- La aplicación de Tecnologías Avanzadas de Oxidación, como el proceso Fenton, podría mejorar el sistema de tratamiento de los lixiviados generados en el Relleno Sanitario Zona Sur de la provincia de Misiones.

VIII. ANALISIS GENERAL DEL PROCESO

Durante la ejecución del proyecto se evaluó la influencia de una gran cantidad de variables de proceso y operativas sobre la eficiencia del proceso Fenton, a diferentes escalas y sobre diversos parámetros de calidad de agua. El análisis segregado de tanta cantidad de información podría resultar confuso, razón por la cual se presenta a continuación un resumen, resultados globales, para tratamientos realizados durante 24 y 48 h que permiten apreciar sencillamente la eficiencia del proceso Fenton aplicado al tratamiento de las piletas 4 y 5 de los lixiviados del Relleno Sanitario Zona Sur. Adicionalmente, se presenta un cuadro del costo de reactivos para el tratamiento y apreciaciones respecto a las oportunidades de mejora de los costos.

VIII.I. Eficiencia del proceso Fenton

La eficiencia global del proceso Fenton depende de un número muy elevado de condiciones de proceso y operativas, como ha sido extensamente plasmado en el presente informe. Es por ello que se optó por presentar la eficiencia del proceso, expresado como promedios, de la totalidad de valores de degradación de DQO, DBO, N-NH₃, Mn, Fe, ABS, englobando todas las escalas empleadas, para tratamientos realizados durante 24 y 48 h. Las tablas con los datos que dan origen a los valores presentados a continuación, suscriptos por personal de laboratorio responsable de las determinaciones, se presentan en Anexo III.

Tabla 79: Eficiencia global del Proceso Fenton. Parámetros: DQO, DBO, N-NH₃, Mn, Fe, ABS. Promedio de la totalidad de los ensayos realizados, incluyendo las tres etapas (escalas)

<i>tiempo [h]</i>	<i>DQO (mg/l)</i>	<i>DBO (mg/l)</i>	<i>N-NH₃ (mg/l)</i>	<i>Mn (mg/l)</i>	<i>ABS (mg/l)</i>	<i>Fe_{soluble} (mg/l)</i>
24	58%	63%	21%	3%	44%	5,4
48	76%	71%	44%	21%	63%	4,8

Se destaca que el tratamiento por tecnología Fenton produce una significativa descontaminación del lixiviado, con una reducción global en los parámetros que llega hasta el 76% para DQO.

En términos globales se evidencia que la degradación se incrementa con el tiempo de tratamiento. Por ejemplo, luego de 24 h de tratamiento la reducción de la DQO y el N-NH₃ es del 58% y el 21% mientras que luego de 48 h de tratamiento las descontaminaciones llegan al 76% y 44% de degradación, respectivamente.

Por otra parte, el parámetro Fe soluble se incrementa unas 5 veces respecto del valor original, resultado de la incorporación de Fe propia del proceso Fenton. Sin embargo, dado que el efluente debe ser neutralizado, al realizar esta operación los valores de Fe soluble disminuyen por formación de hidróxidos (Tabla 80).

Tabla 80: Concentración de Fe soluble. Lixiviado tratado pH 3, lixiviado tratado pH 6.

<i>Muestras</i>	<i>Lixiviado tratado pH 3</i>	<i>Lixiviado tratado pH 6</i>	<i>Disminución por neutralización</i>
<i>Fe_{soluble} (mg/l)</i>	48	14	70%

Estos resultados son importantes ya que en la línea de tratamiento se empleará el lixiviado tratado y neutralizado, resultando en términos globales en una reducción del 70% del parámetro Fe soluble.

En relación a otros parámetros que pueden resultar de interés, en el apartado IV.I se presentaron comparativamente caracterizaciones de lixiviados antes y después del tratamiento por Tecnología Fenton en las condiciones óptimas halladas en este desarrollo.

Además, resulta evidente la mejora en el color del efluente tratado por esta tecnología.

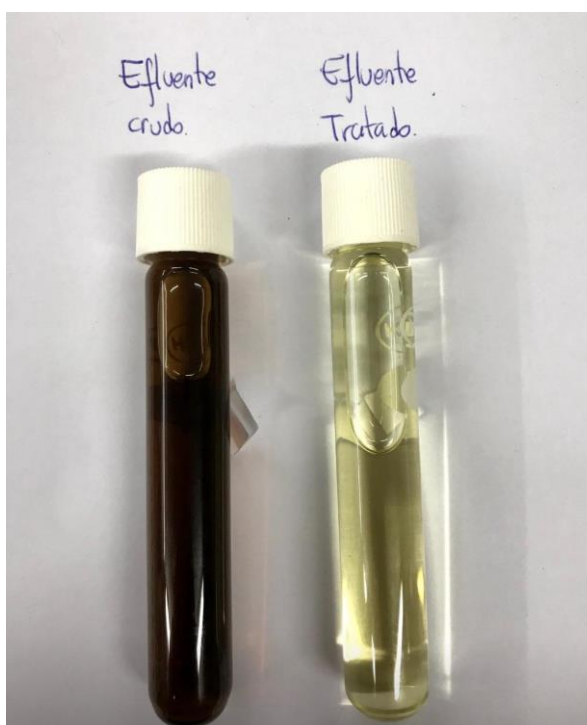


Figura 93. Evidencia del cambio del color del lixiviado post tratamiento por tecnología Fenton.

Adicionalmente, es preciso destacar, tal como se ha descrito previamente durante el análisis de los resultados de los ensayos realizados, que la formación de barros durante el proceso no fue significativa, y que los barros formados incluso se redisolieron prácticamente por completo cuando el tiempo de residencia fue de 48 h. De acuerdo a estos resultados, no sería necesario pensar en una gestión diferenciada adicional de los barros producto de la aplicación del proceso Fenton.

Respecto al proceso de escalado de la tecnología, se presenta en Figura 94 una comparativa de las condiciones operacionales óptimas en cada escala que da cuenta de un eficiente escalado.




			
[H₂O₂]	0,2 M	0,2 M	0,2 M
[H₂O₂]/[Fe²⁺]	50	50	50
pH	3 UpH	3 UpH	3 UpH
Acidificante	ácido sulfúrico	ácido sulfúrico	ácido sulfúrico
T	25 °C	25 °C	25 °C
Agitación	1 h	para incorporación de reactivos	para incorporación de reactivos
Antiespumante	---	0,25% (máximo)	0,1%

Figura 94. Comparativa condiciones óptimas en cada escala.

- El análisis global de los resultados de los ensayos realizados a distintas escalas evidencian que se logra una importante descontaminación del lixiviado mediante aplicación del proceso Fenton.

VIII.II. Costo de tratamiento

Más allá de la factibilidad técnica evidenciada en el presente informe, la viabilidad de un tratamiento depende de los costos. En una línea de tratamiento, la incorporación de operaciones y procesos tiende a mejorar las características de la corriente efluente, es decir, reducir la carga contaminante, pero incrementa los costos.

A continuación se presenta el costo de reactivos para la realización del tratamiento por Proceso Fenton del lixiviado objeto del proyecto. Ante las fluctuaciones económicas acaecidas durante la ejecución del proyecto (1/7/2019-31/10/2019), aquellos quienes cotizaron reactivos lo hicieron en moneda norteamericana y, en los mismos términos, los reactivos fueron adquiridos abonando en pesos, por conversión del monto en dólares según la cotización de la divisa al momento del pago.

Tabla 81: Costo de reactivos por m³ de efluente tratado. Ejecución proyecto.

REACTIVO	CONSUMO DE REACTIVOS por m³ lixiviado	Unidad	COSTO UNITARIO [US\$]	COSTO TOTAL [US\$]
Peróxido (60%)	11,1	l	1,15	15,96
FeSO ₄ (industrial)	1,12	Kg	6,50	7,28
H ₂ SO ₄ (25%)	13,2	l	3,97	52,40
Antiespumante	1	l	3,2	3,20
			Costo por m³	78,84 US\$

Esto valor en torno a 80 US\$/m³ contempla únicamente el costo de reactivos, no ponderando costo de: recursos humanos, servicios operacionales, transporte, seguros, tasas, amortización, determinaciones analíticas, insumos, financieros, tributarios o eventuales, entre otros. Posibles etapas posteriores en el tren de tratamiento, como la neutralización del líquido tratado y la sedimentación, separación y disposición de lodos no se halla abarcada por el proyecto.

Se destaca que, en virtud de la magnitud del proceso eventualmente aplicado como parte del tratamiento de los lixiviados, es posible reducir los costos comprando los reactivos en concentraciones y cantidades mayores (H₂SO₄ y sulfato ferroso y H₂O₂, respectivamente), ponderando diferentes proveedores y presentación de los productos, sirviendo el valor presentado únicamente como referencia primaria.

En este sentido, el recálculo de los costos de reactivos de grado industrial como los empleados en el proyecto pero adquiridos a gran escala resultan es una reducción significativa de los costos (Tabla 82).

Tabla 82: Costo de reactivos por m³ de efluente tratado. Adquisición a gran escala, mejor proveedor.

REACTIVO	CONSUMO DE REACTIVOS por m³ lixiviado	Unidad	COSTO UNITARIO [US\$]	COSTO TOTAL [US\$]
Peróxido (60%)	11,1	l	1,15	15,96
FeSO ₄ (industrial)	1,12	Kg	1,20	1,34
H ₂ SO ₄ (98%)	3,6	l	1,10	3,97
Antiespumante	1	l	2,1	2,10
			Costo por m³	23,37 US\$

Este valor, en torno a los 23 US\$/m³, sería el costo de reactivos (exclusivamente) si el proceso fuera aplicado como tratamiento estándar como parte del tren de tratamiento.

Al momento de la selección de tecnologías de tratamiento, se recuerda que el proceso Fenton compite con tecnologías como osmosis inversa, intercambio iónico y

otras tecnologías avanzadas de oxidación, como la ozonización en medio alcalino, entre otros, que también permiten el tratamiento de contaminantes refractarios. No compite con tratamientos convencionales, que presentan limitaciones para la descontaminación de efluentes complejos como los lixiviados.

En la evaluación comparativa de costos con las tecnologías para tratamiento de efluentes de naturaleza refractaria, la ventaja que tiene el proceso Fenton es la baja inversión inicial requerida, frente a la elevada correspondiente a la adquisición de equipamiento y mantenimiento de los equipos de filtración por membranas e intercambio iónico, y el costo energético referido a la necesidad de generación *in situ* de los equipos de ozonización.

En este sentido, en el manual de operaciones (Anexo V), se detallan las necesidades básicas para la implementación del proceso Fenton y los requerimientos y alternativas de automatización y control para la operación.

IX. VISITAS ASESORA EXTERNA Y CAPACITACION

La asesora externa del presente proyecto, Dra. Marta I. Litter⁵, realizó una visita de comisión a la ciudad de Posadas del 18 al 21 de septiembre de 2019, para la discusión de resultados obtenidos en escala de laboratorio y piloto, oportunidad en la que además se plantearon líneas de avances del proyecto. Parte de las actividades se realizaron en las instalaciones del Relleno Sanitario Zona Sur (Figura 95 y Figura 96).



Figura 95: De izquierda a derecha: Ing. Fernando Monzón (Representante Subsecretaría de Obras y Servicios Públicos de la Provincia de Misiones), Dra. Marta I. Litter (Asesora externa del proyecto) e Ing. Gustavo Escalada (Jefe del Relleno Sanitario Zona Sur, AESA Misiones).

⁵ La Prof. Dra. Marta Litter es Doctora en Química de la Universidad de Buenos Aires, Argentina (1974) con estadía postdoctoral en la Universidad de Arizona, USA (1983). Es Investigadora Superior del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Profesora Titular de la Universidad de General San Martín, Argentina. Fue Investigadora Principal en la Comisión Nacional de Energía Atómica hasta su retiro, donde fue Jefa de la División de Química de la Remediación Ambiental. Su investigación se enfoca al tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos en agua y aire por tecnologías avanzadas innovadoras. Es autora de más de 200 publicaciones científicas en revistas internacionales, libros y capítulos de libros. Recibió el Premio Mercosur dos veces, en 2006 y 2011. En 2016 fue designada pionera de la fotocatalisis en Argentina y en 2019 fue nombrada Miembro de la Academia Mundial de Ciencias (TWAS).



Figura 96: De izquierda a derecha: Dra. María Laura Vera (Co-Directora del proyecto), Ing. Fernando Monzón (Representante Subsecretaría de Obras y Servicios Públicos de la Provincia de Misiones), Dra. Marta I. Litter (Asesora externa del proyecto), Dr. Hernán D. Traid (Director del proyecto) e Ing. Gustavo Escalada (Jefe del Relleno Sanitario Zona Sur, AESA Misiones).

La segunda visita de la Dra. Litter se realizó del 27 al 31 de octubre del corriente. Durante la visita se acordaron los resultados de la Etapa III – Escala Planta, la comparación de las condiciones de operación en cada etapa y las conclusiones de las tareas.

Además, como parte del acuerdo contractual, se dictó una capacitación en Tecnologías Avanzadas de Oxidación (que abarca el proceso Fenton) como tecnologías no convencionales para el tratamiento de efluentes complejos, como los lixiviados del Relleno Sanitario de Zona Sur.

La capacitación fue abierta, durante 5 jornadas completas, se realizó en la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN-UNaM) y estuvo destinada, en particular, al personal designado por la Provincia de Misiones encargados del contralor y con tareas afines a la Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos que tiene la provincia de Misiones y constituye el marco de referencia del presente proyecto.

La capacitación incluyó (aunque no limitándose a) los siguientes temas:

- **Agua y contaminación hídrica:** en este módulo se desarrolló la temática agua, planteándola como recurso y derecho, usos del agua, la incidencia de

la acción antrópica sobre la calidad del recurso, los tipos de la contaminación (inorgánica, orgánica, biológica) , y orígenes de la contaminación.

- **Tratamiento de contaminantes en agua:** tipos de tratamiento, tratamientos primarios, secundarios, terciarios y avanzados. Destino de los contaminantes y limitaciones de cada tecnología. Técnicas para la determinación de parámetros de calidad de agua.
- **Tecnologías Avanzadas de Oxidación:** generalidades, producción de radicales por vías fotoquímica y no fotoquímica. Mecanismos de acción. Ejemplos.
- **Proceso Fenton:** fundamentos, alcances y limitaciones de la tecnología. Variables de proceso. Condiciones generales de tratamiento. Variables operativas. Seguridad de proceso. Aspectos teórico-prácticos. Eficiencias. Consideraciones económicas y ecológicas. Ejemplos.





Figura 97: Curso de capacitación en Tecnologías Avanzadas de Oxidación dictado por la Dra. Litter. Misiones, octubre de 2019

La capacitación resultó muy movilizante para los presentes y permitió que los mismos tomen contacto con la temática, muchos de ellos, por primera vez. Los cursantes mostraron gran interés en la aplicación de estas tecnologías y reconocieron la necesidad de su implementación como procesos de tratamiento que permitan resolver problemáticas ambientales. Durante las instancias coloquiales, quedó de manifiesto la necesidad de avanzar en diversas líneas asociadas a la implementación

de estas tecnologías: la capacitación del personal específico y público en general, que permitan conocer los alcances y limitaciones; la identificación de partes interesadas en la aplicación; la potencialidad de tratamiento de efluentes complejos (entre ellos, los lixiviados); dificultades al momento del escalado de la tecnología, condiciones operativas, limitaciones y eficiencias de la aplicación del proceso Fenton a escala planta y la necesidad de profundizar los estudios realizados en el marco del presente proyecto y dar continuidad a las tareas, entre otros.

La capacitación constituye un evento de relevancia, sin antecedentes en la provincia, para la formación del personal designado por la Provincia, afectado a tareas en el marco de la Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos de la provincia de Misiones.

X. CONCLUSIONES FINALES

Durante el desarrollo del presente proyecto fue posible la ejecución de la totalidad de las tareas comprometidas contractualmente, cuyos resultados destacados se presentan a continuación.

X.I. Caracterización de lixiviados

- Se realizaron 10 caracterizaciones completas de los lixiviados. Esto permitió definir los valores de los parámetros del lixiviado de piletas 4 y 5 según normativa vigente, evidenciando similitud global entre ambas, baja biodegradabilidad, presencia de N-NH_3 y variabilidad en los parámetros, lo que insta a la utilización de tecnologías no convencionales (como la tecnología Fenton) para su tratamiento.
- La caracterización completa del lixiviado tratado según condiciones operativas definidas durante el escalado, permitió confirmar que, más allá de la reducción del parámetro global de seguimiento (DQO), parámetros como sulfuros, grasas y aceites, DBO, ABS, cromo, N-NH_3 , N-NO_3^- , Coliformes Totales y Coliformes Fecales muestran reducciones significativas, llegando incluso a su eliminación.

X.II. Etapas I – Escala Laboratorio

- Se realizaron en total de 22 ensayos en la Escala Laboratorio, validando las técnicas analíticas empleadas, el protocolo de ensayo, la inhibición del peróxido y evaluando la influencia de diversas variables de proceso sobre la eficiencia del proceso Fenton en la descontaminación de lixiviados.
- Los ensayos permitieron, en suma, definir las condiciones operacionales apropiadas para el escalado del proceso y la determinación de requerimientos de reactivos.

X.III. Etapas II – Escala Piloto

- Se realizaron 18 ensayos en la Escala Piloto, definiendo condiciones de escalado y adecuando el protocolo de ensayo a las nuevas condiciones.
- Se definieron las condiciones operativas para la realización de la Etapa III, con la incorporación de un insumo no contemplado en instancias anteriores.

X.IV. Etapa III – Escala Planta

- Se realizaron 7 ensayos en la Escala Planta, 5 de ellos empleando la Planta Móvil, adecuando el protocolo, la operación y calidad de los reactivos a la escala.
- Se elaboró un manual de operaciones que permitirá la operación de la Planta Móvil en la aplicación del proceso Fenton al tratamiento de los lixiviados.
- La aplicación del proceso Fenton a escala Planta mostró promisorios resultados para el tratamiento de los lixiviados

X.V. Evolución de los lixiviados

- Se analizó, en base a la información disponible, la evolución temporal de los lixiviados presentes en diversos puntos de la planta. En general, se evidenció que los mismos presentan una biodegradabilidad relativamente baja y concentraciones altas de amoníaco, que dificultan su tratamiento por métodos convencionales, características que se agudizan con el paso del tiempo.

X.VI. Análisis global del proceso

- Se logró una importante descontaminación del lixiviado con reducciones en los valores de DQO, DBO y N-NH₃ de 58%, 63% y 21% (respectivamente) tras 24 horas de tratamiento y de 76%, 71% y 44% (respectivamente) tras 48 horas de tratamiento.
- Se logra una mejora sensible del color del efluente post tratamiento y no se observó generación de barro.
- Empleando como precio referencia compra de reactivos a gran escala, el costo de reactivos para la aplicación del proceso Fenton en las condiciones ensayadas es de 20 US\$/m³ de lixiviado.

X.VII. Visitas de la asesora externa y capacitación

- La asistencia técnica brindada por la Dra. Litter resultó gravitante en la ejecución del proyecto, permitiendo un abordaje consistente y profundo análisis de los resultados.

- La participación de la Dra. Litter como capacitadora del personal de la Provincia despertó el interés por la temática ambiental y actitudes proactivas en la ejecución de sus actividades cotidianas.

Como corolario de lo contenido en el presente informe, la tecnología Fenton mostró resultados muy promisorios para la descontaminación del lixiviado existente y en generación en el Relleno Sanitario Zona Sur de la provincia de Misiones.

Finalmente, mencionar que no existen antecedentes en la Argentina de la aplicación del proceso Fenton aplicado al tratamiento de lixiviados en la escala emprendida, respaldada además con un análisis exhaustivo de la influencia de variables operativas y la elaboración de manual de operación que permite una efectiva transferencia del conocimiento. Esto posiciona a la provincia de Misiones como pionera en la aplicación de esta tecnología para el tratamiento de un efluente real y complejo como los lixiviados.

XI. BIBLIOGRAFÍA

- P. Torres-Lozada, L.E. Barba-Ho, C. Ojeda, J. Martínez, Y. Castaño: Influencia de la edad de lixiviados sobre su composición físico-química y su potencial de toxicidad, *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica* 17, 1 (2014) 245-255.
- D. Kulikowska, E. Klimiuk: The effect of landfill age on municipal leachate composition, *Bioresource Technol.* 99 (2008) 5981-5985.
- H. Shouliang, X. Beidou, Y. Haichan, H. Liansheng, F. Shilei, L. Hongliang: Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages, *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 492-498.
- D.R. Ramírez-Sosa, E.R. Castillo-Borges, R.I. Méndez-Novelo, M.R. Sauri-Riancho, M. Barceló-Quintal, J.M. Marrufo-Gómez: Determination of organic compounds in landfill leachates treated by Fenton–Adsorption, *Waste Manag.* 33 (2013) 390-395.
- S. Fatima, S.K. Rafiq, A. Hai: Effect of depth and age on leachate characteristics of Achan Landfill, Srinagar, Jammu and Kashmir, India *J. Environ. Sci. Toxicol. Food Technol.* 2, 2 (2012) 04-11.
- C.A. Quintal Franco, G. Giacomán Vallejos, B. Jiménez Cisneros, R.I. Méndez Novelo, E.R. Castillo Borges, M.R. Sauri Riancho: Comparación de cuatro tratamientos fisicoquímicos de lixiviados, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 25 (3) (2009) 133-145.
- Texto colectivo Red CYTED VIII-G (2001). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. M.A. Blesa (Editor). Digital Grafic, La Plata. ISBN: 987-43-3809-1. Páginas. 3-26.
- Environmental Protection Agency (1998). Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes. EPA/625/R-98/004. Cincinnati, Ohio.
- M.I. Litter Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. *App. Catal. B*, 23(2) (1999) 89-114.
- O. Legrini., E. Oliveros, A.M. Braun: Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews*, 93(2) (1993). 671-698.
- Y. Deng, J.D. Englehardt: Review-Treatment of landfill leachate by the Fenton process, *Water Res.* 40 (2006) 3683-3694.
- Y. Deng, J.D. Englehardt: Hydrogen peroxide-enhanced iron-mediated aeration for the treatment of mature landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 293-299.

- Normas Reglamentarias de Emisión de Efluentes Industriales según Anexos I y II de los Decretos N° 2149/88 y 1.666/89 dependientes de la Ley VIII N° 11 (antes N° 2.267/85) de Radicación y Habilitación Industrial y su Decreto Reglamentario General N° 966/87 de la Provincia de Misiones.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17° Edition.
- F. Wang, D.W. Smith, M. Gamal El-Din: Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment - A review, J. Environ. Eng. Sci., 2 (2003) 413-427.
- P. Kjeldsen, M.A. Barlaz, A.P. Rooker, A. Baun, A. Ledin, T.H. Christensen: Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review, Critical Rev. Environ. Sci. Tech. 32, 4, (2002) 297-336
- W. Li, Q. Zhou, T. Hua: Removal of organic matter from landfill leachate by Advanced Oxidation Processes: A Review, Inter. J. Chem. Eng. 2010 (2010) 1-10.
- Y.W. Kang, K.Y. Hwang: Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, Water Res. 34, 10 (2000) 2786-2790.
- Y. Hee-Chan, Ch. Soon-Haing, K. Seok-Oh: Modification of coagulation and Fenton oxidation processes for cost-effective leachate treatment, J. Environ. Sci. Heal. 36 (2001) 39-48