



Evaluación del tratamiento integral del lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos

ALMUDENA VILAR MONTESINOS

TESIS DOCTORAL

Dirigida por:

M^a Carmen Veiga Barbazán

Christian Kennes

Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I

A CORUÑA, 2015

M^a Carmen Veiga Barbazán Catedrática de Universidade da área de Enxeñaría Química e **Christian Kennes**, Catedrático de Universidade da área de Enxeñaría Química, pertencentes ó Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I da Universidade da Coruña,

CERTIFICAN

Que o traballo titulado **“Evaluación del tratamiento integral del lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos”** foi realizado pola Licenciada en Química **M^a de la Almudena Vilar Montesinos** no Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I, Área de Enxeñaría Química, e que como Directores do mesmo autorizan a súa presentación para optar ao grao de **Doutora en Química**. E para que así conste, expiden e asinan a presente en A Coruña a 30 de setembro de 2015.

M^a Carmen Veiga Barbazán

Christian Kennes

A mis dos tesoros, Jose y Elena, y a su padre, Jose. Tres regalos que me ha
concedido la vida.

A la memoria de mi padre.

Agradecimientos

Me gustaría mostrar mi agradecimiento a todas aquellas personas que, de alguna manera, lo han hecho posible. Espero no dejarme ningún nombre en el tintero...

A mis directores de tesis, M^a Carmen Veiga y Christian Kennes, por contar conmigo dentro del grupo Enxeñaría Ambiental y por darme la oportunidad de complementar mi formación académica con el aprendizaje del trabajo de laboratorio. A M^a Carmen, por la confianza puesta en mí desde un principio y por haberme permitido participar en esta aventura, valorando y considerando las aportaciones y las ideas que ponía sobre la mesa. Por todo lo que aprendí durante aquellos años. Sólo espero haber cumplido sus expectativas. A Christian, por su colaboración científica y sus contribuciones en la redacción de artículos y publicaciones.

A la Universidade da Coruña por contribuir a mi dedicación a la investigación con la concesión de una beca predoctoral durante los años 2005 y 2006. A la Fundación Universidade da Coruña, por la concesión de una beca para la participación en uno de los proyectos del grupo de investigación durante los años 2007 y 2008.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la financiación del proyecto REN2000-0218-P4-02 con el que me “enganché” al tratamiento de aguas residuales industriales, antes de comenzar mi tesis doctoral. Al Ministerio de Medioambiente por la concesión del Proyecto 2.6-257/2005/3-B, con el que se financió parte de este trabajo. A la Consellería de Innovación, Industria y Comercio de la Xunta de Galicia por el proyecto PGDIT05PXIC10304PN, con el que se me financió mis últimos meses en el laboratorio.

A todos los profesores del Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I al que pertencí todos estos años. En especial, a los profesores del Área de Enxeñaría Química, y al director del Departamento actual, Arturo Santaballa, por facilitarme las cosas con los últimos trámites, a pesar de las circunstancias.

Al Profesor Mark van Loosdrecht por haberme permitido realizar una estancia “expres” en la Universidad Tecnológica de Delft (Holanda). A Wouter van der Star y a Andreea Miclea,

por la ayuda prestada durante aquellos días. A Andreea, por su ayuda con la técnica FISH y por permitirme ser “su sombra” durante unos días.

A todos los que pasaron por el laboratorio y que, de algún modo, aportaron su granito de arena. Luis, Juan, Óscar, Manuel Ramos, Miriam, Eldon, Laura, María y tantos otros que compartieron conmigo todo ese tiempo. A Yaomin, Balsam, Vicky, Elena y Juanjo, a los que me hubiera gustado conocer más, aprender de ellos y disfrutar de su amistad. A los técnicos de laboratorio y becarios que pasaron “por mis manos” y que me ayudaron con mis ensayos y analíticas: a Belén, a Pablo Dubra, a Mónica... Especialmente a Belén, por todos los ratos vividos juntas durante aquellos años, que no olvidaré nunca y que tanto echo de menos; y a Susana, con la que compartí mi último verano entre reactores, porque me encantó trabajar con ella y me hubiera gustado seguir colaborando. A Juan Carlos: si es que no sé cuántas disoluciones habrás preparado para mí...

A los compañeros de la facultad y a los amigos que de allí me llevé, y a los que siempre hacían un hueco en la mesa a la hora de la comida. A Susana y a Miguel, a los que recuerdo con mucho cariño. A Laura, por sus visitas cuando vuelve a casa y por seguir animándome y preocupándose por mí. A Lucía y a Elena, con las que mantengo la asignatura pendiente de “tenemos que quedar un día” y con las que sé que puedo contar. A Ibán y a Salva, por todos los viajes entre Ferrol y Coruña que compartimos, en bus y en coche, por vuestra amistad, por saber escuchar de verdad y por poder contar con vosotros durante todos aquellos años. Os echo de menos. A Ibán, por su colaboración con el manejo del microscopio de epifluorescencia para la identificación de las poblaciones bacterianas y su ayuda con la “terminología”.

A Pablo, por alegrarnos las mañanas con sus “estribillos” y solucionar las causas perdidas que iban surgiendo con los equipos. Cando queiras, Almudain axúdate coas estrofas.

A Ángeles, por tener siempre una sonrisa para mí: entonces y ahora.

A Marta Eiroa, por todo lo que me enseñó cuando entré en el laboratorio, por su ayuda y su amistad, de las que disfruté durante años. Y por animarme en esta recta final.

A Ángela, por continuar contando con su amistad en la distancia, porque siempre me ayudó en lo que estuvo en su mano, por escuchar y por dejarme formar parte de su vida.

A Sandra y su preciosa familia, porque para mí fue una bendición compartir parte de este proyecto con ella. A Tania y Marta Ben, porque siempre colaboraron conmigo, porque fue muy fácil trabajar con ellas y por dar un toque de color al laboratorio. A Bea, por axudarme en todo o que estaba na súa mán naqueles tempos, e agora. A todas, por vuestra amistad y porque sé que aún puedo contar con vosotras a día de hoy.

Chicas, os he echado mucho de menos estos meses. Hubiera sido mucho más fácil para mí el poder debatir con alguien, como entonces, qué fue antes: el huevo o la gallina.

A mis antiguos compañeros de Infinita. A José Luis, por valorar nuestro trabajo y demostrarlo. Me hubiera gustado conocerte mejor. A Eva Serra, otro gran descubrimiento. Fue un placer trabajar contigo. Pero sé que sigues ahí en la distancia.

A mis compañeros de trabajo en Masol Iberia. A Elena y a Paola, por contar conmigo y dejarme “remangarme” y mostrar lo mejor de mí cuando hubo que desarrollar proyectos de investigación. A Almu y a Sonia, por estar ahí. Almu, sin necesidad de decir nada sé que me entiendes. Cuánto tiempo perdimos sin abrírnos la una a la otra...

A Ángel y a Carmen, por su apoyo incondicional, por valorar tanto mi trabajo como mi persona. No os podéis hacer una idea de lo importantes que habéis sido para mí todos estos años. Y porque seguís acordándoos de mí, a pesar del día a día.

A Chus y Nacho, a Nelson y Cova, a Rita y Nico, a Elena, y todos sus retoños, por una amistad de tantos años, por animarme a seguir adelante y por poder contar con ellos aunque sea en la distancia. Especialmente a Chus, porque nuestra amistad perdure al menos otros treinta años más, por ese apoyo mutuo, por nuestras largas conversaciones y por estar ahí siempre que necesito ayuda o consuelo. A Ignacio, Mónica y el pequeño Javier, a Eugenia y Rafa, a Pepa y Rubén, a Susi y Manuel, las nuevas incorporaciones a mi vida. A todos, por tantos buenos ratos pasados, y por los que vendrán. A Ana y Moisés, porque es un alivio que alguien entienda lo que a uno le toca vivir.

A mi familia, por estar siempre a mi lado. A mis hermanos, mis cuñados y mis sobrinos por apoyarme a seguir con todo esto, pese a las dificultades, y poner cada uno su granito de arena. Por las terapias de grupo, las soluciones a los problemas técnicos, el servicio de canguro, farmacia y enfermería, entre muchos otros. A Ángel, por animarme a recorrer este camino. A Ana y a Malús, por todos los ratos que compartimos durante años, ayudándonos la una a la otra. A Miguel y Miguelón, por estar siempre dispuestos a recibir un abrazo “de los largos”. A mi madre, por estar ahí, aunque sea “de la secreta”.

Tengo que hacer mención especial de aquellos que hicieron posible que entregara esta memoria en plazo. Sin vosotros, todo este trabajo se habría quedado encerrado en libretas y carpetas en el trastero, y en archivos de una vieja copia de seguridad. A mis hermanos Miguel y Ana, a mi cuñada Nieves, y a Sandra por su ayuda en la maquetación, diseño y revisión de la memoria. También agradecer a Elena y a Nieves su ayuda con los niños, por sacarlos de paseo y atenderlos mientras yo escribía esta memoria rodeada de montañas de artículos y libros.

A Nieves, por ser la “aspirina” de mi vida. Porque estás ahí...SIEMPRE. Para ayudarme a terminar este trabajo, y para todo lo demás. Por todas esas horas que nos dedicas. Te debo mucho... Pero qué bien casó mi hermano...

A mi abuelo, por haberme hecho entender que las metas pueden alcanzarse con constancia. Me hubiera gustado disfrutar de ti un poco más.

A mi padre, porque cada día su recuerdo me anima a seguir adelante. Y espero no defraudarle. Por todo su cariño y lo que me enseñó. Por todos los abrazos de los que me alimenté durante años y que tanto echo de menos. Ojalá mis hijos hubieran podido conocerte. Para ti Chulí.

A Jose, porque fue él quien me empujó a empezar este camino, que resultó ser mi vocación. Sin su apoyo no habría llevado a cabo todo este proyecto y hoy no estaría presentando este trabajo. Por estar a mi lado cada día, por haber formado una familia juntos, lo mejor que hemos hecho en la vida. Por quererme tanto. Gracias por ser tú.

A mis tesoros, Elena y Jose, porque una sonrisa vuestra difumina cualquier problema y me hace valorar lo importante de la vida, porque cada día de vuestras vidas es único e irrepetible. Por hacer que todo tenga sentido en la mía.



RESUMEN / RESUMO / SUMMARY



Resumen

Los lixiviados de vertedero se encuentran entre las aguas residuales con mayor impacto medioambiental. Muchos son los factores que influyen en su composición, como la edad del vertedero o el origen y el tipo de residuos depositados. Los lixiviados se suelen caracterizar por altas concentraciones de materia orgánica y nitrogenada, altos valores de pH, y la presencia de compuestos orgánicos recalcitrantes, alcalinidad y metales pesados. Con la edad del vertedero suele ir disminuyendo la biodegradabilidad de la materia orgánica, de modo que los sistemas biológicos sólo resultan efectivos en el tratamiento de lixiviados jóvenes. La complejidad y variabilidad de su composición dificulta el tratamiento del lixiviado, resultando necesaria la combinación de varias tecnologías diferentes.

En este proyecto de tesis se evaluó la eficacia del tratamiento anaerobio para llevar a cabo la eliminación de la materia orgánica biodegradable, se estudió la optimización de la ozonación y del proceso Fenton como herramientas para aumentar la biodegradabilidad de la materia orgánica recalcitrante y se comparó la eficacia del sistema con la coagulación-floculación. En cuanto a la materia nitrogenada, se estudiaron los procesos Sharon y Anammox para llevar a cabo la eliminación de las altas concentraciones de amonio presentes en el lixiviado.

Resumo

Os lixiviados de vertedoiro atópanse entre as augas residuais con maior impacto medioambiental. Moitos son os factores que inflúen na súa composición, como a idade do vertedoiro ou a orixe e o tipo de residuos depositados. Os lixiviados soen caracterizarse por altas concentracións de materia orgánica e nitroxenada, altos valores de pH, e a presenza de compostos orgánicos recalcitrantes, alcalinidade e metais pesados. Coa idade do vertedoiro soe ir diminuindo a biodegradabilidade da materia orgánica, de xeito que os sistemas biolóxicos só resultan efectivos no tratamento de lixiviados novos. A complexidade e variabilidade da súa composición dificulta o tratamento do lixiviado, resultando necesaria a combinación de varias tecnoloxías diferentes.

Neste proxecto de tese avalíouse a eficacia do tratamento anaerobio para levar a cabo a eliminación da materia orgánica biodegradable, estudouse a optimización da ozonación e do proceso Fenton como ferramentas para aumentar a biodegradabilidade da materia orgánica recalcitrante e comparouse a eficacia do sistema coa coagulación-floculación. En canto á materia nitroxenada, estudáronse os procesos Sharon e Anammox para levar a cabo a eliminación das altas concentracións de amonio presentes no lixiviado.

Summary

Landfill leachates are considered to be among the wastewaters with greatest environmental impact. There are many factors which affect their composition, like the landfill age or waste origin and type. Landfill leachate is commonly characterized by high concentrations of organic and nitrogenous matter, high pH, and the presence of recalcitrant organic compounds, alkalinity and heavy metals. As landfill age increases, biodegradability of organic matter normally diminishes and, as a result, biological systems are only effective for the treatment of young leachates. Complexity and variability of its composition hampers the leachate treatment, resulting in the need of combining different technologies.

In this thesis, the efficiency of its anaerobic treatment was evaluated in order to remove biodegradable organic matter. In addition, optimization of ozonation and Fenton process was studied with the aim of increasing the biodegradability of recalcitrant organic matter. Finally, the efficiency of the system was compared to that of coagulation-flocculation. As for nitrogenous matter, Sharon and Anammox processes were examined to remove high ammonium concentrations present in the leachate.



ÍNDICE GENERAL / FIGURAS / TABLAS



Índice General

RESUMEN / RESUMO / SUMMARY	i
ÍNDICE GENERAL / FIGURAS / TABLAS	ix
NOMENCLATURA	xxi
OBJETIVOS	1
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. LIXIVIADOS	7
1.1.1. Definición de lixiviado	7
1.1.2. Vertederos	7
1.1.3. Tipos de vertederos	8
1.1.4. Características generales de los lixiviados	8
1.1.5. Métodos de tratamiento de los lixiviados	12
1.2. TRATAMIENTO ANAEROBIO PARA LA ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE LA MATERIA ORGÁNICA	17
1.2.1. Etapas del proceso anaerobio	17
1.2.2. Parámetros de control operacional	20
1.2.3. Tecnologías anaerobias	24
1.2.4. Ventajas del tratamiento anaerobio frente a otros sistemas de depuración	26
1.2.5. Inconvenientes del tratamiento anaerobio frente a otros sistemas de depuración	26
1.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	27
1.3.1. La oxidación química y los procesos de oxidación avanzada	27
1.3.2. Ozonización	33
1.3.3. Proceso Fenton	45
1.4. ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE LA MATERIA NITROGENADA	55
1.4.1. Proceso Sharon	55
1.4.2. Proceso Anammox	62
1.4.3. Ventajas del sistema Sharon/Anammox frente a los sistemas convencionales	65

1.4.4. Desventajas del sistema Sharon/Anammox frente a los sistemas convencionales	66
1.4.5. Aplicación del sistema Sharon/Anammox	66
1.5. TRATAMIENTOS COMBINADOS PARA LA DEPURACIÓN DE LIXIVIADOS	69
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	75
2.1. TÉCNICAS ANALÍTICAS	77
2.1.1. Demanda química de oxígeno	77
2.1.2. Carbono orgánico disuelto (COD).....	78
2.1.3. Demanda biológica de oxígeno (DBO).....	79
2.1.4. Ácidos grasos volátiles	81
2.1.5. Amonio.....	82
2.1.6. Nitrito y nitrato	84
2.1.7. Nitrógeno Total Kjeldahl	85
2.1.8. Ozono.....	85
2.1.9. Peróxido de hidrógeno	87
2.1.10. Sólidos en suspensión totales (SST) y volátiles (SSV).....	88
2.1.11. Alcalinidad total	88
2.1.12. pH.....	89
2.1.13. Oxígeno disuelto	89
2.1.14. Hibridación fluorescente <i>in situ</i> (FISH)	89
2.2. EQUIPAMIENTO EXPERIMENTAL	93
2.2.1. Reactor anaerobio tipo UASB	93
2.2.2. Reactor de burbuja para la ozonación.....	95
2.2.3. Ensayos del proceso Fenton	97
2.2.4. Ensayos de coagulación-floculación	98
2.2.5. Reactor aerobio para el proceso Sharon	99
2.2.6. Reactor anaerobio para el cultivo de bacterias Anammox	100
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	103
3.1. Caracterización del lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos	105
3.1.1. Caracterización del lixiviado bruto	105

3.1.2. Caracterización del efluente procedente de una planta de tratamiento de lixiviado de vertedero	107
3.2. Tratamiento anaerobio del lixiviado de vertedero	109
3.2.1. Eficacia del tratamiento anaerobio respecto a la eliminación de la materia orgánica.....	110
3.2.2. Efecto del pH del lixiviado sobre la eficacia del sistema	111
3.2.3. Efecto del amoníaco libre sobre la eficacia del sistema.....	112
3.2.4. Otros posibles causantes de la inhibición del proceso anaerobio	113
3.2.5. Efecto del TRH sobre la eficacia del proceso anaerobio	113
3.3. Tratamiento integrado anaerobio – ozono – anaerobio.....	115
3.4. Aplicación de la ozonación para mejorar la biodegradabilidad del lixiviado.....	119
3.4.1. Estudio del efecto de la ozonación sobre el lixiviado bruto.....	119
3.4.2. Estudio del efecto de la ozonación sobre el lixiviado diluido pretratado anaeróbicamente	120
3.4.3. Estudio del efecto de la ozonación sobre el lixiviado bruto pretratado anaeróbicamente	121
3.5. Optimización del proceso Fenton para el tratamiento de lixiviado de vertedero.....	123
3.6. Evaluación del tratamiento del lixiviado de vertedero por coagulación-floculación	125
3.6.1. Estudio de la coagulación-floculación sobre el lixiviado bruto	125
3.6.2. Estudio de la coagulación-floculación sobre el lixiviado diluido pretratado biológicamente	126
3.7. Aplicación del proceso Sharon al tratamiento de lixiviado de vertedero	129
3.7.1. Puesta en marcha y evaluación del reactor Sharon para el tratamiento de aguas con altas cargas de nitrógeno	129
3.7.2. Aplicación del proceso Sharon en el tratamiento de lixiviado de vertedero.....	130
3.8. Cultivo de bacterias ANAMMOX: bacterias anaerobias amonio-oxidantes....	131
3.8.1. Enriquecimiento del lodo en bacterias Anammox	131

3.8.2. Identificación de bacterias Anammox en el lodo enriquecido	134
3.9. Discusión final.....	140
4. CONCLUSIONES	143
BIBLIOGRAFÍA	149
ANEXO A	167
ANEXO B	175
ANEXO C	185

Índice de Figuras

Figura 1.1 Principales reacciones involucradas en el proceso anaerobio.....	18
Figura 1.2 Esquema de los diferentes tipos de digestores anaerobios.....	24
Figura 1.3 Posibles esquemas de tratamiento químico/biológico tras un pretratamiento biológico.	40
Figura 1.4 Efecto de la temperatura en la máxima velocidad de crecimiento de las bacterias amonio y nitrito oxidantes.	57
Figura 1.5 Inhibición de <i>Nitrosomonas</i> a), <i>Nitrobacter</i> b) e inhibición conjunta de ambas bacterias c) por amonio y ácido nitroso libres.	60
Figura 2.1 Calibrado de CT (◆) y CI (□) para el intervalo de 1 a 25 mg C/L.....	79
Figura 2.2 Calibrado de CT (◆) y CI (□) para el intervalo de 25 a 100 mg C/L.	79
Figura 2.3 Calibrado de CT (◆) y CI (□) para el intervalo de 100 a 1000 mg C/L.	79
Figura 2.4 Ejemplos experimentales de determinaciones de DBO: curva a la que se le aplica la DBO_5 (◆), y curva para la cual es necesario determinar la DBO_{final} (◇).	81
Figura 2.5 Rectas de calibrado para el intervalo de 0 a 25 mg/L: ácido acético [HAc] (◆) ácido propiónico [HPr] (□) y ácido butírico [HBu] (▲).	82
Figura 2.6 Recta de calibrado según el método del electrodo selectivo de amoníaco para el intervalo de 1 a 1000 mg N/L.	83
Figura 2.7 Recta de calibrado según el método colorimétrico para el intervalo de 0 a 1,4 mg N/L.	83
Figura 2.8 Electroferograma obtenido por electroforesis capilar de nitrito y nitrato.....	84
Figura 2.9 Rectas de calibrado para nitrito (◆) y nitrato (□) obtenidas mediante electroforesis capilar para el intervalo de 0 a 50 mg N/L.	85
Figura 2.10 Curva potenciométrica del peróxido de hidrógeno (□) y representación de la primera derivada (+).	88
Figura 2.11 Imagen obtenida con un microscopio de epifluorescencia.	92
Figura 2.12 Esquema del reactor anaerobio tipo UASB.	93
Figura 2.13 Reactor anaerobio tratando lixiviado diluido 1/5.	95
Figura 2.14 Esquema del montaje del equipamiento de ozonación.....	96

Figura 2.15 Esquema del montaje experimental para los ensayos de ozonación.....	97
Figura 2.16 Esquema del equipo jar-test.....	98
Figura 2.17 Esquema del reactor Sharon.	99
Figura 2.18 Reactores Sharon durante la puesta en marcha, operando con agua sintética.	100
Figura 2.19 Reactor Sharon alimentado con lixiviado diluido 1/5 y pretratado anaeróbicamente.	100
Figura 2.20 Cultivo de bacterias Anammox en un reactor UASB.	101
Figura 3.1 Esquema de la planta de tratamiento de lixiviado.....	107
Figura 3.2-A. Velocidades de carga orgánica en el influente (♦) y el efluente (□) y porcentajes de eliminación de DQO (▲); B. pH en el influente (●) y efluente (▪) y concentraciones de amoníaco libre (X).....	111
Figura 3.3 Evolución de las concentraciones de DQO en el influente (◇) y el efluente (□) del reactor anaerobio, así como el porcentaje de eliminación de DQO (▲), alimentando el reactor con lixiviado bruto: IX. con un TRH de 1,99 días; y X. con un TRH de 5,15 días.	114
Figura 3.4 Concentraciones de DQO (⊛), DBO ₂₀ (⊞) y COD (■) en el eje principal, y relación DBO ₂₀ /DQO (♦) en el eje secundario, presentes en el efluente anaerobio, en el efluente ozonado y en el efluente ozonado tratado anaeróbicamente.	116
Figura 3.5 Resultados obtenidos al aplicar diferentes dosis de ozono con el tiempo de contacto constante de 20 minutos.	121
Figura 3.6 Resultados obtenidos al aplicar diferentes dosis de ozono con el tiempo de contacto constante de 20 minutos.	122
Figura 3.7 Resultados obtenidos al aplicar dosis de 51,11 ± 0,97 mg O ₃ /L·min frente al tiempo de contacto.....	122
Figura 3.8 Evolución de los porcentajes de eliminación de DQO (▲) y COD (□) al añadir dosis crecientes de cloruro de hierro (III) sobre muestras de lixiviado bruto, al cual se le ajustó previamente el pH a 4.	126
Figura 3.9 Evolución de los porcentajes de eliminación de DQO (▲) y COD (□) al añadir dosis crecientes de sulfato de aluminio sobre muestras de lixiviado diluido 1/5 tratado previamente en un reactor anaerobio, sin ajuste de pH (pH 8,3).....	127

Figura 3.10 A. Evolución del pH en el interior del reactor (★) y el porcentaje de nitrificación (✕) y la concentración de N-NH ₃ (◇), durante el periodo de operación;	
B. Evolución de las concentraciones de amonio en el influente (–) y nitrito (□), nitrato (▲) y amonio (◇) en el efluente, durante el periodo de operación.....	130
Figura 3.11 Evolución del reactor inoculado con lodo procedente de la EDAR de una industria conservera de pescado.	132
Figura 3.12 Evolución del reactor inoculado con lodo procedente de la EDAR de una industria productora de resinas aminoplásticas.	133
Figura 3.13 Detalle del lecho de dos de los reactores enriquecidos en bacterias Anammox tras 760 días de operación.....	133
Figura 3.14 Evolución del reactor inoculado con lodo procedente de una planta de tratamiento de lixiviados de vertedero.....	134
Figura 3.15 Lodo enriquecido procedente de la EDAR de una industria productora de resinas aminoplásticas.	135
Figura 3.16 Lodo enriquecido procedente de una planta de tratamiento de lixiviado de vertedero.	135
Figura 3.17 Lodo enriquecido procedente de la EDAR de una conservera de pescado.	135
Figura 3.18 Lodo enriquecido en bacterias Anammox.....	138
Figura 3.19 Lodo enriquecido en bacterias Anammox.....	138
Figura 3.20 Lodo enriquecido en bacterias Anammox.....	139
Figura 3.21 Esquemas propuestos para el tratamiento integral del lixiviado de vertedero.....	140
Figura 3.22 Esquemas propuestos para alcanzar los límites de vertido.	142

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Clasificación de los lixiviados en función de la edad del vertedero.	10
Tabla 1.2 Concentraciones de metales presentes en lixiviados de vertedero.....	11
Tabla 1.3 Concentraciones de sustancias inorgánicas inhibidoras para los microorganismos anaerobios.....	23
Tabla 1.4 Clasificación de los procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.	29
Tabla 1.5 Comparación entre potenciales de oxidación estándar de algunos desinfectantes químicos.....	34
Tabla 1.6 Aplicación de la ozonación en plantas de tratamiento de lixiviado de vertedero a escala industrial.....	41
Tabla 1.7 Proceso de ozonación en el tratamiento de lixiviados de vertedero.	43
Tabla 1.8 Bacterias Anammox descritas en la bibliografía.....	63
Tabla 2.1 Sondas empleadas en la identificación de las bacterias Anammox presentes en muestras de lodo.....	90
Tabla 3.1 Análisis cuantitativo de cationes presentes en el lixiviado de vertedero. ...	106
Tabla 3.2 Caracterización del lixiviado: valores medios de las muestras empleadas en los ensayos.....	107
Tabla 3.3 Concentraciones de DQO y VCO empleadas en la alimentación del reactor anaerobio en los diferentes periodos de operación.	110



NOMENCLATURA



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Nomenclatura en español

ADN	Ácido DesoxirriboNucleico
AEDT	Ácido EtilenDiaminoTetraacético
AL	Amoníaco Libre
AGV	Ácidos Grasos Volátiles
<i>Air-stripping</i>	Arrastre con aire
Anammox	ANAerobic AMMonium OXidation
ANL	Ácido Nitroso Libre
AOB	Ammonium Oxidizing Bacteria
AOP	Advanced Oxidation Process
ARN	Ácido RiboNucleico
CG	Cromatografía Gaseosa
CI	Carbono Inorgánico
COD	Carbono Orgánico Disuelto
COT	Carbono Orgánico Total
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
DBO _f o DBO _{final}	Demanda Biológica de Oxígeno (final)
DBO _x	Demanda Biológica de Oxígeno (tras "x" días de incubación)
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales
FID	Flame Ionization Detector
FISH	Fluorescence In situ Spectrometry Hybridization
HAc	Ácido acético
HBu	Ácido butírico
HPr	Ácido propiónico
N-NH ₃	Nitrógeno en forma de amoníaco
N-NH ₄ ⁺	Nitrógeno en forma de amonio
N-NO ₂ ⁻	Nitrógeno en forma de nitrito
N-NO ₃ ⁻	Nitrógeno en forma de nitrato
N-NO _x ⁻	Nitrógeno en forma de nitrito y/o nitrato
NOB	Nitrite Oxidizing Bacteria
NTK	Nitrógeno Total Kjeldahl
OD	Oxígeno Disuelto
ORP	Oxidation-Reduction Potential
1xPBS	130 mM de NaCl en 10 mM de tampón fosfato a pH 7,2
3xPBS	390 mM de NaCl en 30 mM de tampón fosfato a pH 7,2
SBR	Sequencing Batch Reactor
<i>Scavenger</i>	Inhibidor de la reacción radicalaria
SDS	Sodium Dodecyl Sulphate
Sharon	Single reactor system for High Ammonium Removal Over Nitrite

SS	Sólidos en suspensión
SST	Sólidos en Suspensión Totales
SSV	Sólidos en Suspensión Volátiles
Subíndice S	Soluble
Subíndice T	Total
TCD	Thermal Conductivity Detector
TRH	Tiempo de Retención Hidráulica
Tris	Tris(hidroximetil)aminometano
TRS	Tiempo de Retención de Sólidos
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UV	Ultravioleta
VCN	Velocidad de carga nitrogenada
VCO	Velocidad de carga orgánica

Nomenclatura en inglés

Anammox	ANAerobic AMMonium OXidation
AOP	Advanced Oxidation Process
BOD	Biological Oxygen Demand
BOD _f	Ultimate Biological Oxygen Demand
BOD _x	Biological Oxygen Demand after "x" days of incubation
CE	Capillary Electrophoresis
COD	Chemical Oxygen Demand
CSTR	Completely Stirred Tank Reactor
DO	Dissolved Oxygen
DOC	Dissolved Organic Carbon
HRT	Hydraulic Retention Time
ID	Internal Diameter
N-NH ₄ ⁺	Nitrogen in the form of ammonium
N-NO ₂ ⁻	Nitrogen in the form of nitrite
N-NO ₃ ⁻	Nitrogen in the form of nitrate
OLR	Organic Loading Rate
Sharon	Single reactor system for High Ammonium Removal Over Nitrite
TKN	Total Kjeldahl Nitrogen
TOC	Total Organic Carbon
TSS	Total Suspended Solids
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UV/VIS	Ultraviolet/Visible
VSS	Volatile Suspended Solids



OBJETIVOS



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Como no puedes hacerlo todo, lo mejor es que te concentres en lo que sí puedes hacer.

Roger Crawford

OBJETIVO GENERAL

El proyecto de tesis que se describe en esta memoria posee, como objetivo general, el desarrollo y la evaluación de la eficacia de varios tratamientos de aguas residuales: biológicos, físico-químicos y de oxidación avanzada, aplicados a la depuración del lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos, con el fin de obtener la mejor combinación de dichos procesos para llevar a cabo el tratamiento integral del lixiviado.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para lograr este objetivo general, se propusieron los siguientes objetivos individuales:

- La caracterización del lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos.
- La eliminación de la materia orgánica biodegradable mediante el tratamiento anaerobio del lixiviado de vertedero.
- El aumento de la biodegradabilidad de la materia orgánica recalcitrante presente en el lixiviado, mediante la aplicación de la ozonación.
- La eliminación de la materia orgánica mediante la combinación del tratamiento anaerobio con la ozonación, de forma que se someta a ozonación el efluente del proceso anaerobio, aumentando su biodegradabilidad, y recirculando de nuevo a la entrada del mismo el efluente ozonado.
- El aumento de la biodegradabilidad de la materia orgánica recalcitrante presente en el lixiviado, mediante la aplicación del proceso Fenton, como sistema alternativo a la ozonación.

- La eliminación de la materia orgánica presente en el lixiviado de vertedero por coagulación-floculación, como sistema alternativo a los procesos anteriores.
- La nitrificación parcial a nitrito, mediante el proceso Sharon (Single reactor system for High Ammonium Removal Over Nitrite) como sistema alternativo a la nitrificación convencional. Para ello, se evaluará previamente la carga nitrogenada que soporta empleando un medio sintético, y posteriormente, la eficacia del sistema aplicado al tratamiento del lixiviado.
- La eliminación conjunta del amonio y el nitrito procedentes del proceso Sharon mediante el proceso Anammox (ANAerobic AMMonium OXidation), en el que tiene lugar la oxidación del amonio en un medio anaerobio. La combinación Sharon-Anammox se aplica como un sistema alternativo a la nitrificación-desnitrificación convencional. Para ello, es necesario obtener una biomasa enriquecida en bacterias Anammox, empleando un medio sintético.



1. INTRODUCCIÓN



Cada punto de vista es solo uno de los posibles.

Sergio Fernández

1.1. LIXIVIADOS

1.1.1. Definición de lixiviado

De acuerdo con la Directiva 1999/31/CE del Consejo, de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos, los lixiviados son cualquier líquido que percole a través de los residuos depositados y que sea emitido o esté contenido en el vertedero.

Los lixiviados son vertidos líquidos con una alta carga contaminante que se producen como consecuencia de la degradación de los residuos depositados en el vertedero y del agua de lluvia infiltrada a través de los residuos.

1.1.2. Vertederos

Durante décadas, han ido proliferando vertederos, principalmente de residuos sólidos urbanos, en torno a las diferentes poblaciones. En dichos vertederos se producen procesos de fermentación de los residuos orgánicos generados por el hombre. Cuando el contenido de agua en un vertedero es superior a la capacidad de filtración del terreno surgen los lixiviados. El lixiviado contiene contaminantes y productos de descomposición procedentes de los residuos sólidos presentes en el vertedero, por lo que su composición es muy variable.

Durante muchos años, los lixiviados de los vertederos no sufrieron ningún tipo de tratamiento, alcanzando masas de agua como lagos o ríos. La filtración del lixiviado por el terreno también podía alcanzar aguas subterráneas. Hoy en día, los vertederos son diseñados como depósitos que aíslan los residuos acumulados en ellos del terreno sobre el que se sitúan, mediante capas de drenaje y capas aislantes, para evitar la filtración de las escorrentías generadas en el mismo. Del mismo modo, se construyen colectores para el lixiviado a lo largo

del vaso del vertedero para recoger todo el agua residual y trasladarlo a la estación depuradora de aguas residuales (EDAR).

Por cada tonelada de residuos sólidos urbanos (RSU) se estima que genera en torno a 125 m³ de gases invernadero con un 65% de CH₄ y un 35% de CO₂, entre otros gases contaminantes. Tales emisiones contribuyen a aproximadamente el 20% de las emisiones antropogénicas de metano de todo el mundo (Kurniawan *et al.*, 2010).

También se estima que durante el proceso de descomposición se generan 0,2 m³ de lixiviado por cada tonelada de residuos, y que, tras su clausura, un vertedero puede seguir generando lixiviados durante más de 50 años (Kurniawan *et al.*, 2010).

1.1.3. Tipos de vertederos

De residuos no peligrosos, con baja carga orgánica

Lixiviados con altas y variables concentraciones de un amplio rango de contaminantes, tales como sales, elementos halogenados y metales pesados.

De residuos municipales

Lixiviados con altas concentraciones de materia orgánica y sustancias nitrogenadas, mayoritariamente en forma de amonio.

De residuos inorgánicos

Lixiviados con una relativamente alta concentración de sales, tales como cloruros y sulfatos y un bajo contenido orgánico en nitrógeno, trazas de elementos diversos en concentraciones a menudo insignificantes, etc. Lixiviado típico de vertederos específicos de residuos industriales inorgánicos y cenizas de incineración.

De residuos inertes

Lixiviado con bajas concentraciones de contaminantes.

1.1.4. Características generales de los lixiviados

Los lixiviados presentan ciertas diferencias con respecto a las aguas residuales urbanas:

- Presentan una elevada concentración de compuestos orgánicos e inorgánicos, con valores de DQO de hasta 70000 y 80000 mg/L. La DQO de las aguas residuales urbanas puede ser hasta 200 veces menor.

- A diferencia de las aguas residuales urbanas, que se mantienen dentro de unos límites prácticamente constantes, la producción de lixiviados es irregular en cuanto a su composición y volumen debido a las variaciones estacionales y anuales.
- La fracción de materia orgánica disminuye a medida que aumenta la edad del vertedero, disminuyendo también su biodegradabilidad.
- Los lixiviados presentan una concentración alta de nitrógeno amoniacal y un bajo contenido de fosfatos, a la inversa de lo que ocurre con las aguas residuales urbanas.

Por otro lado, la composición de un lixiviado depende en gran manera de parámetros como:

- La meteorología.
- La antigüedad de los vertidos.
- El tipo y la composición de los residuos.
- Las costumbres poblacionales del origen de los residuos, así como su situación geográfica.
- La edad del vertedero. Con el transcurso del tiempo el lixiviado se va estabilizando, debido a diversas reacciones que tienen lugar en el vertedero de forma natural.

Los parámetros básicos que se suelen considerar para caracterizar un lixiviado de vertedero son la DQO (Demanda Química de Oxígeno), la DBO (Demanda Biológica de Oxígeno), la relación DBO/DQO, el COT (Carbono Orgánico Total), el color, el amonio, el pH, la alcalinidad, el potencial de oxidación-reducción y los metales pesados. Estos parámetros varían en gran medida en función de la edad del lixiviado, que se suele clasificar en joven, medio o viejo, en función del tiempo que lleva en marcha el vertedero (ver Tabla 1.1). Sin embargo, no hay que olvidar que el tipo de residuos presentes en el vertedero van a establecer en mayor o menor medida la composición del lixiviado.

Los lixiviados jóvenes se suelen caracterizar por altas concentraciones de DQO, DBO, AGV, amonio y alcalinidad, una alta relación DBO/DQO, un bajo potencial de oxidación-reducción, y un color negro.

Los lixiviados viejos o aquellos previamente tratados biológicamente presentan un mayor porcentaje de materia orgánica recalcitrante, alta DQO, baja DBO, altas

concentraciones de amonio y alcalinidad, una baja relación DBO/DQO, un alto potencial de oxidación-reducción y un color marrón oscuro o amarillo.

Tabla 1.1 Clasificación de los lixiviados en función de la edad del vertedero.

Tipo	Edad	Características	pH	AGV, %	DBO/DQO
Joven	3-12 meses	Son biodegradables. Carga orgánica derivada de ácidos carboxílicos y ácidos grasos volátiles (AGV)	< 6,6	70-90	>0,3
Maduro	1-5 años	Características intermedias entre las otras dos categorías	6,5-7,5	10-30	0,3-0,1
Viejo	>5 años	Poco biodegradables. La carga orgánica está constituida por moléculas complejas de alto peso molecular (ácidos húmicos y fúlvicos)	>8	≈ 0	< 0,1

Materia orgánica

La DQO es una medida de la concentración de la materia orgánica presente en una muestra de agua, y la DBO la materia orgánica biodegradable. La relación DBO/DQO permite establecer la biodegradabilidad de la materia orgánica del agua residual. Cuanto mayor es este parámetro mayor es la biodegradabilidad del agua, lo que supone que un tratamiento biológico de este lixiviado tendría una mayor eficacia de depuración. Según esto, el tratamiento biológico es apropiado en el caso de lixiviados jóvenes o maduros. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que un tratamiento biológico perdería eficacia con el tiempo, en el caso de vertederos clausurados, debido al envejecimiento del lixiviado.

Color

En cuanto al color, se ha observado que está directamente relacionado con la presencia de materia orgánica en el lixiviado, ya que los estudios indican que la eliminación de materia orgánica presente en el agua supone al mismo tiempo una pérdida de color. Wang *et al.* (2003) incluyeron en su revisión bibliográfica las eficacias de eliminación del color del lixiviado obtenidas en los artículos revisados, entre un 52 y un 100 % con procesos como O₃, O₃/UV, H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe²⁺.

Alcalinidad

La alcalinidad suele aparecer en grandes concentraciones en los lixiviados tanto jóvenes como viejos. En algunos tratamientos biológicos parte de esta alcalinidad es consumida en el proceso. Su eliminación muchas veces se realiza añadiendo un ácido, desplazando el equilibrio entre el bicarbonato y el ácido carbónico hacia este último, que se

descompone en agua y en dióxido de carbono gas. Este proceso supone un descenso de pH importante que suele ser crucial en los tratamientos posteriores del agua, beneficioso en el caso de procesos como coagulación-floculación; o perjudicial en el caso de procesos biológicos, para los cuales el agua debe de tener un pH cercano al pH óptimo de trabajo de las bacterias empleadas en el proceso en particular.

Amonio

Otra característica fundamental del lixiviado es su alta concentración de amonio. Para su eliminación, tradicionalmente se han empleado procesos de *air-stripping*, y procesos biológicos de eliminación de nitrógeno, combinados con la eliminación de materia orgánica, mediante nitrificación-desnitrificación. Posteriormente, se desarrollaron nuevos tratamientos biológicos enfocados a la eliminación de nitrógeno, como son los procesos Sharon y Anammox.

Metales

Uno de los factores más problemáticos en el tratamiento de lixiviados de vertedero es la presencia de metales pesados, debido a que pueden ejercer inhibición en los diferentes procesos biológicos. Statom *et al.* (2004) muestra la caracterización de un lixiviado de vertedero, tras analizar 50 muestras, en las que se encuentran metales como:

Tabla 1.2 Concentraciones de metales presentes en lixiviados de vertedero (Statom *et al.*, 2004).

Parámetro	Máximo	Mínimo	Media	Desviación estándar
Sodio (mg/L)	990	88	525,33	186,49
Calcio (mg/L)	220	132	176,13	21,65
Magnesio (mg/L)	63	41,10	53,75	5,72
Cloruro (mg/L)	1580	63	836,67	330,40
Hierro (mg/L)	9720	1600	4750,2	2390,53
Arsénico (µg/L)	25	<5		
Bario (µg/L)	200	<50		
Cadmio (µg/L)	<10	<1		
Cromo (µg/L)	60	<5	20,45	10,97
Manganeso (µg/L)	280	75	190,76	56,8
Mercurio (µg/L)	<0,5	<0,1		
Niquel (µg/L)	228	<10	49,53	36,04
Plomo (µg/L)	110	<4		
Zinc (µg/L)	488	<6		

Este problema se puede evitar aplicando previamente algún proceso físico-químico como la coagulación-floculación. Sin embargo, esto supondría la generación de lodo contaminado con metales pesados, que debe ser gestionado como residuo peligroso, y no como asimilables a urbanos o no peligrosos. Evidentemente, ese lodo tampoco se podría emplear en la agricultura.

1.1.5. Métodos de tratamiento de los lixiviados

Los criterios de impermeabilización del terreno para el almacenamiento del lixiviado son semejantes a los del vaso del vertedero. En las balsas de almacenamiento, se reducen los sólidos por decantación natural y el volumen de lixiviado a tratar se ve reducido por evaporación.

La complejidad y variabilidad de la composición del lixiviado de los vertederos urbanos dificultan su tratamiento de depuración. En función de sus características se suele establecer el tratamiento más adecuado, basándose en procesos físicos, químicos y biológicos. Sin embargo, los mejores resultados se han obtenido en los estudios en los que se combinan varias tecnologías de tratamiento diferentes.

El tratamiento de lixiviados de vertederos de diferentes residuos (sanitarios, sólidos urbanos, no peligrosos, peligrosos...) se suele establecer, principalmente, en función de parámetros como la composición del lixiviado, el coste energético operacional y de reactivos; del espacio del que se dispone y de los límites de vertido establecidos por la legislación vigente.

Tratamiento conjunto con las aguas residuales urbanas

Dependiendo del volumen generado y de las condiciones de diseño de la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de la localidad donde se ubica el vertedero, puede resultar viable la depuración del lixiviado junto a las aguas residuales urbanas.

Recirculación

El objetivo de la recirculación de los lixiviados al vertedero es favorecer la evaporación y absorción sobre los propios residuos, aplicando el lixiviado mediante aspersion. Se trata de una alternativa válida en zonas de baja pluviometría o para las épocas del año en las que la evapotranspiración es máxima.

La actividad biológica dentro del vertedero convertirá los ácidos orgánicos en CH_4 y CO_2 mientras que la subida del pH dentro del vertedero provocará que los metales precipiten y que sean retenidos en los residuos. Si se pretende un aprovechamiento energético del biogás,

este sistema puede mejorar el rendimiento. Esta alternativa únicamente es válida para la fase de funcionamiento de la instalación.

Una vez sellado el vaso, podría resultar suficiente una balsa de almacenamiento temporal, dado que en esta fase tiende a disminuir la producción de lixiviados. Si esta balsa se sobredimensiona, la amplia superficie de evaporación permitirá reducir considerablemente el volumen de lixiviados a depurar. En este caso se deberá controlar la aireación de la balsa para evitar problemas de olores.

Tratamientos biológicos

En un principio se empleaban tratamientos biológicos, denominados convencionales. Entre ellos se encuentra el lagunaje, que se basa en el depósito del agua residual en lagunas durante un determinado tiempo para que las bacterias presentes en el medio natural degraden los contaminantes presentes en el agua residual. Otros procesos biológicos convencionales utilizados habitualmente aplicaban el lagunaje favoreciendo los procesos aerobios, anaerobios, o la combinación de ambos en el uso de lagunas en serie.

Posteriormente, se llevó a cabo el tratamiento biológico de los lixiviados por procesos cada vez más complejos para aumentar la eficacia de la depuración. Estos procesos se fueron empleando en reactores biológicos que sustituyeron a las lagunas, en muchos casos para reducir el espacio necesario para el tratamiento de los lixiviados. Dentro de los procesos aerobios y anaerobios se han llegado a aplicar diferentes configuraciones de reactores, como reactores de lodos activos, de aireación extendida y biodiscos; y filtros anaerobios y reactores anaerobios de lecho en suspensión, respectivamente, como los más comunes. En estos sistemas se emplean poblaciones bacterianas capaces de degradar contaminantes en presencia o ausencia de oxígeno, obteniéndose productos de degradación sencillos, de pequeño tamaño y normalmente no tóxicos.

Tratamientos físico-químicos

Aparte de los procesos biológicos convencionales, se han empleado procesos físico-químicos en el tratamiento de este tipo de agua residual. Entre ellos los más utilizados son la oxidación química, la precipitación química y la coagulación-floculación. Estos procesos requieren la adición de diferentes reactivos. Además, los dos últimos conllevan la formación de lodo durante su aplicación, lo que supone un gasto extra en reactivos y en la gestión de los residuos generados.

Precipitación química

Este sistema se suele emplear para llevar a cabo la eliminación de metales mediante el ajuste del pH, por adición de cal, a valores que favorezcan la precipitación.

Coagulación-floculación

Como coagulantes se suelen emplear sales de aluminio o hierro, cal y polímeros denominados polielectrolitos, que desestabilizan los coloides presentes en el agua. Como floculantes, se pueden emplear polímeros catiónicos, aniónicos o no iónicos para favorecer la formación de flóculos a partir de las partículas coaguladas previamente. Con este sistema se pueden eliminar hasta un 75% de los sólidos en suspensión, pero resulta menos eficaz en la eliminación de la materia orgánica.

Oxidación química

En los procesos de oxidación química habitualmente se emplean oxidantes como cloro, hipoclorito cálcico, permanganato potásico o peróxido de hidrógeno. Este sistema permite reducir notablemente la concentración de materia orgánica. Además de reducir la emisión de olores, tanto el peróxido de hidrógeno como el ozono tienen acción bactericida.

Adsorción

En los procesos de adsorción, se pueden ver estudios en los que emplean carbón, carbón activado, caliza, entre otros sólidos porosos sobre los cuales pueden ser adsorbidos los compuestos contaminantes, retirándolos así del agua residual. Los procesos de adsorción suelen emplearse, normalmente combinados con otros procesos, para la eliminación del medio de tóxicos difícilmente degradables biológicamente o de moléculas orgánicas de tamaño intermedio. Sin embargo, nos encontramos de nuevo con el problema de la producción de material sólido contaminado, como en el caso de algunos procesos físico-químicos citados anteriormente. En estos casos sería necesaria la aplicación de procesos de desorción para la recuperación del material poroso.

Sistemas de membrana

Se trata de sistemas más sofisticados como la nanofiltración, la ultrafiltración o la ósmosis inversa, en las que se emplean diferentes membranas para la separación de los contaminantes del agua. Estos sistemas suponen un gasto operacional y de mantenimiento importante, por lo que suelen emplearse como tratamiento terciario, tras otros procesos de depuración. Otro inconveniente es la obtención de un concentrado que debe ser recirculado a la línea de tratamiento, o gestionado como residuo.

Evaporación forzada

La producción de biogás del vertedero puede ser utilizada en la producción energética orientada a la evaporación de los lixiviados.

Procesos de oxidación avanzada

Durante las últimas décadas se han desarrollado nuevos procesos alternativos o complementarios de los procesos comentados hasta ahora, denominados procesos de oxidación avanzada. Mediante estos procesos se realiza la oxidación de los compuestos presentes en el lixiviado mediante reacciones radicalarias, por la aplicación de ozono (O_3), de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), de radiación ultravioleta (UV), del proceso Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), o la combinación de estos, como O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$. Estos procesos permiten aumentar la biodegradabilidad del agua residual o incluso la eliminación de parte de la materia orgánica presente en la misma. Sin embargo, estos procesos suponen un importante coste energético operacional junto al coste de reactivos.

Tratamientos mixtos

La mayoría de los autores optan por la combinación de diferentes unidades: biológicas, físico-químicas y de procesos de oxidación avanzada para alcanzar los requerimientos legales de vertido. El empleo de unidades diferentes en serie permite mejorar la calidad del efluente frente a los tratamientos basados en un solo proceso de depuración.

Autores como Wang *et al.* (2003) y Alvarez-Vazquez *et al.* (2004) publicaron revisiones bibliográficas en las que se recopilan no sólo las características generales de los lixiviados, sino también los tratamientos empleados en su depuración. Alvarez-Vazquez *et al.* (2004) establecieron que un 72% de las referencias revisadas empleaban algún tratamiento biológico, de los cuales el 18% se trataban de sistemas anaerobios de lecho en suspensión (tipo UASB). Con respecto a otros procesos, se encontraron un 11% de referencias sobre coagulación-floculación, y otros sistemas como la oxidación química y la filtración se encuentran en porcentajes menores del 5%.

1.2. TRATAMIENTO ANAEROBIO PARA LA ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE LA MATERIA ORGÁNICA

La digestión anaerobia es el proceso en el que se degrada biológicamente la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Los productos finales de dicha degradación son CH_4 , CO_2 , materia orgánica parcialmente degradada y, en menor proporción, SH_2 , H_2 y CO .

1.2.1. Etapas del proceso anaerobio

El proceso anaerobio es un sistema complejo en el que se ven involucradas varias poblaciones bacterianas, que pueden asociarse de forma simbiótica. En la conversión total se producen múltiples etapas y reacciones en serie o en paralelo. Como se muestra en la Figura 1.1, pueden distinguirse nueve etapas en el proceso:

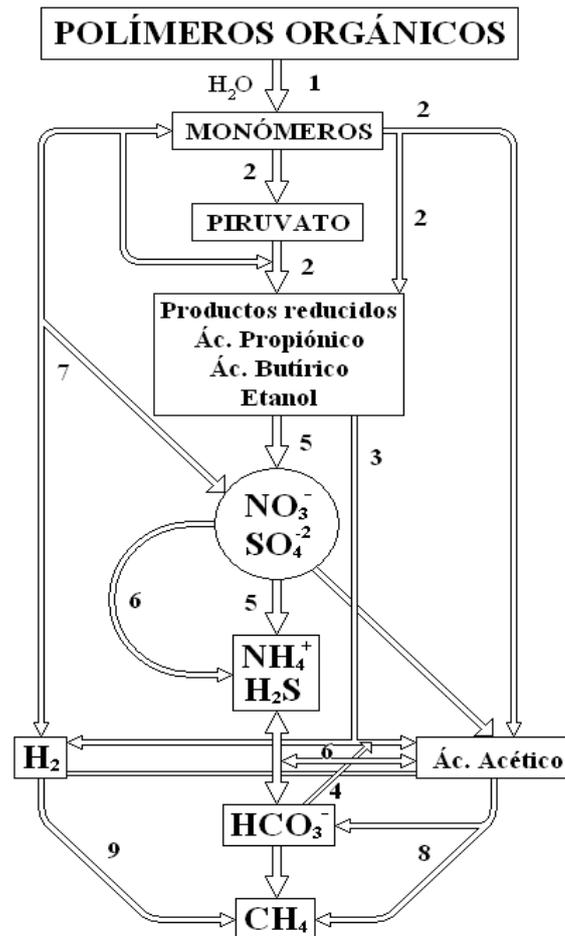


Figura 1.1 Principales reacciones involucradas en el proceso anaerobio (Cairó y París, 1988).

- Hidrólisis enzimática de polímeros orgánicos a monómeros (azúcares, ácidos grasos y aminoácidos).
- Fermentación de monómeros a ácidos orgánicos (ácido acético, butírico y propiónico), H₂ y alcoholes.
- Oxidación de productos orgánicos reducidos (alcoholes, ácido propiónico y butírico) a H₂, CO₂ y acetato.
- Respiración acetogénica de CO₂.
- Oxidación de productos orgánicos reducidos a CO₂ y acetato por bacterias nitrorreductoras y sulfatorreductoras.
- Oxidación de acetato a CO₂ por bacterias nitrorreductoras y sulfatorreductoras.
- Oxidación de H₂ por bacterias nitrorreductoras y sulfatorreductoras.
- Fermentación acetoclasta. Generación de CH₄ y CO₂.
- Respiración metanogénica de CO₂. Generación de CH₄.

Estas nueve etapas, en general, pueden resumirse en las cuatro que se describen a continuación:

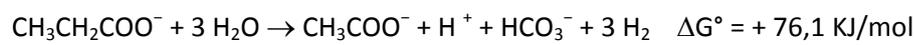
Hidrólisis-acidogénesis

Los polímeros orgánicos, de elevado peso molecular, son hidrolizados a moléculas más sencillas y solubles, por acción de enzimas hidrolíticas. Estos compuestos son fermentados, mediante un proceso de oxidación-reducción a ácidos orgánicos (ácido acético, propiónico y butírico), compuestos neutros (etanol, metanol), NH_3 , H_2 y CO_2 . Las bacterias que intervienen en estos procesos pueden ser estrictamente anaerobias o facultativas (pueden funcionar en presencia de pequeñas cantidades de O_2).

Homoacetogénesis-acetogénesis

En la etapa homoacetogénica se produce acetato como único producto final, a partir de azúcares o de compuestos monocarbonados como formiato o metanol.

Las bacterias acetogénicas, transforman los productos de la acidogénesis en ácido acético, CO_2 e H_2 . En el caso del ácido propiónico y del butírico, las reacciones que tienen lugar son:



La energía libre de reacción para este proceso se ve reducida a valores negativos cuando existe una asociación sintrófica con microorganismos consumidores de H_2 , como las bacterias sulfatorreductoras, las nitrorreductoras y las metanogénicas, ya que el proceso sólo es posible termodinámicamente para presiones parciales de H_2 inferiores a 10^{-4} atm.

Metanogénesis

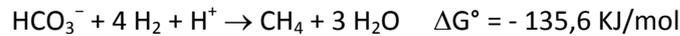
En esta etapa, las bacterias metanogénicas producen metano a partir de los productos de anteriores etapas, fundamentalmente acetato, H_2 y CO_2 . Estos microorganismos son anaerobios estrictos y necesitan para su crecimiento un potencial redox inferior a -300 mV. Es en esta etapa de la digestión anaerobia en la se produce una reducción importante de la materia orgánica presente en el agua residual, al transformarla en metano.

Durante la metanogénesis actúan dos tipos de bacterias distintas: las bacterias metanogénicas hidrogenófilas, que sólo producen metano a partir de hidrógeno y que presentan una velocidad de crecimiento elevada (tiempo de duplicación de 6 horas); y las bacterias metanogénicas acetoclastas, que utilizan acetato para la producción de metano, cuya

velocidad de crecimiento es mucho menor (tiempo de duplicación de 2-3 días), provocando que ésta suele ser la etapa limitante del proceso global.

Las reacciones para estos dos tipos de bacterias se describen a continuación:

- Bacterias metanogénicas hidrogenófilas:



- Bacterias metanogénicas acetoclastas:



1.2.2. Parámetros de control operacional

Tal como se ha comentado previamente, en la digestión anaerobia intervienen múltiples procesos y microorganismos distintos. Por tanto, es necesario controlar diversos parámetros físico-químicos con el fin de conseguir las condiciones óptimas para alcanzar un rendimiento máximo en el proceso.

Temperatura

Se suelen clasificar las bacterias anaerobias en tres grupos, en función de sus temperaturas óptimas de funcionamiento: psicrófilas, entre 5 y 20°C; mesófilas, entre 20 y 40°C; y termófilas, entre 50 y 70°C. Sin embargo, es difícil establecer claramente estos grupos, ya que existen microorganismos termo-tolerantes que presentan actividad en zonas intermedias. De este modo, microorganismos termófilos pueden sobrevivir en condiciones mesófilas.

La temperatura ejerce una gran influencia sobre la eficacia del proceso anaerobio debido a que algunos de los microorganismos implicados son muy sensibles a los cambios de temperatura, como es el caso de las bacterias metanogénicas.

La temperatura de trabajo suele escogerse en base a razones energéticas estratégicas: sólo se trabajará en el rango termófilo si el agua residual a tratar se encuentra a más de 50°C. El rango mesófilo suele ser el intervalo de temperatura de trabajo más habitual, debido a que resulta apropiado para la actividad bacteriana y no supone un excesivo gasto energético operacional.

pH

Los distintos grupos tróficos que intervienen en el proceso anaerobio presentan diferentes valores óptimos de pH en los que su actividad es máxima, dentro de un rango de pH

similar. Las bacterias hidrolíticas y las acetogénicas operan adecuadamente en torno a pH 7; las acidogénicas en valores en torno a pH 6 y las metanogénicas entre 6,5 y 7,5.

Sin embargo, el efecto a las variaciones de pH no afecta del mismo modo a los distintos grupos bacterianos. Cuando el pH es inferior a 6,5, comienza a disminuir la actividad de los microorganismos metanogénicos hasta que, por debajo de 6,2 cesa casi por completo. Los otros grupos bacterianos mantienen su actividad, incluso a valores más bajos, aunque de forma más limitada. Por debajo de 4,5-5,0 se detiene la actividad de todas las poblaciones bacterianas implicadas.

Por ese mismo motivo, la producción de biogás y, a su vez, la proporción de metano se ven afectados por los valores de pH observados en el reactor. A pH inferiores a 6, la proporción de metano en el biogás es muy baja, debido a la falta de actividad de las bacterias metanogénicas.

Potencial redox

Se pueden distinguir tres tipos de ambientes en los que tienen lugar las reacciones redox implicadas en la actividad bacteriana: aerobio, anóxico y anaerobio. En el ambiente aerobio hay oxígeno disuelto en el medio de reacción. En un ambiente anóxico, a pesar de no haber oxígeno disuelto, el potencial redox puede alcanzar valores positivos, por lo que los iones pueden estar en su estado oxidado. Sin embargo, el ambiente anaerobio supone, no sólo la ausencia de oxígeno disuelto, sino también valores negativos de potencial redox.

Debido a que las bacterias metanogénicas son anaerobias estrictas, presentan una baja tolerancia a valores altos de potencial redox, por lo que es recomendable el mantenimiento de valores de -350 mV o, al menos, de -200 mV.

Nutrientes

Una de las ventajas del proceso anaerobio es la de su escasa necesidad de nutrientes, derivada del bajo crecimiento celular, por lo que en muchas ocasiones los nutrientes presentes en el agua residual bastan para cubrir las necesidades bacterianas.

Los principales nutrientes necesarios para el crecimiento bacteriano son el nitrógeno y el fósforo. La concentración de nutrientes necesaria está relacionada con la concentración de materia orgánica del agua residual a tratar, y se suele estimar a partir de la composición celular y de la producción celular por unidad de sustrato utilizado. Una fórmula empírica frecuentemente aceptada para expresar la composición bacteriana es $C_5H_7NO_2$, donde la relación DQO/N es 11,4, mientras que la relación masa celular/N es de 9,4. En cuanto al fósforo se admite una relación con respecto al nitrógeno entre 1:5 y 1:7.

La cantidad necesaria de nutrientes depende, en gran medida, del tipo de sustrato a tratar: para degradar un sustrato complejo será necesaria la actuación de las poblaciones acidogénicas y metanogénicas. Sin embargo, si se trata de un sustrato acidificado, únicamente tendrá lugar la etapa metanogénica, de modo que el consumo de nutrientes será menor.

Es necesario garantizar una concentración mínima de nutrientes para favorecer su asimilación por las bacterias. Generalmente, se considera aceptable una relación DQO/N/P de 600/7/1.

Compuestos tóxicos

Diferentes sustancias pueden actuar como tóxicos o inhibidores:

- Productos intermedios o finales de las reacciones metabólicas (H_2 , AGV, SH_2 , NH_3 , etc.).
- Sustancias que se introducen en el reactor accidentalmente (O_2 , etc.).
- Sustancias que forman parte de la composición del agua residual a tratar (fenoles, organoclorados, etc.).

Su presencia afecta a la actividad de los microorganismos, disminuyéndola en el caso de los inhibidores o anulándola en el caso de los tóxicos. A menudo, un compuesto puede actuar de ambas formas dependiendo de la concentración en que se encuentre. En algunos casos, los microorganismos pueden llegar a adaptarse a una sustancia determinada, pero esta aclimatación dependerá en gran medida de los valores de pH, la temperatura y la presencia de agentes quelantes, entre otros. Cuando no es posible la aclimatación y la presencia del tóxico en el agua a tratar es continua, es recomendable eliminarlos previamente mediante otro sistema de depuración.

Los ácidos grasos volátiles (AGV) se acumulan durante el proceso cuando la etapa metanogénica se ve ralentizada, por lo que su presencia a concentraciones elevadas en los efluentes anaerobios es indicativo del mal funcionamiento del proceso.

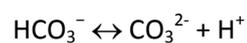
Sustancias análogas al metano pueden inhibir de forma importante la metanogénesis, incluso a muy bajas concentraciones. Así, se ha encontrado que concentraciones de 15 mg/L de cloroformo causan un 50% de inhibición (Malina y Pohland, 1992). En la Tabla 1.3, se muestran algunas sustancias inorgánicas inhibidoras del proceso anaerobio. Como se puede observar en dicha tabla, los metales pesados en disolución provocan inhibición a bajas concentraciones, a diferencia de los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} que estimulan la digestión a bajas concentraciones, pero la inhiben a altas. Si se encuentran juntos, pueden ser ejercer efectos antagónicos o sinérgicos.

Tabla 1.3 Concentraciones de sustancias inorgánicas inhibidoras para los microorganismos anaerobios (adaptada de Malina y Pohland, 1992).

Sustancia	Concentración a la cual ejercen un efecto	
	moderadamente Inhibidor mg/L	fuertemente Inhibidor mg/L
Sodio (Na)	3500-5500	8000
Potasio (K)	2500-4500	12000
Calcio (Ca)	2500-4500	8000
Magnesio (Mg)	1000-1500	3000
Amonio (NH ₄ ⁺)	1500-3000	3000
Sulfuro (S ₂ ⁻)	200	200
Cobre (Cu)	—	0,5 soluble 50-70 total
Cromo (VI)	—	3,0 soluble 200-600 total
Cromo (III)	—	180-420 total
Níquel (Ni)	—	2.0 soluble 30 total
Zinc (Zn)	—	1,0 soluble

Alcalinidad

El pH en un reactor anaerobio depende fundamentalmente del sistema CO₂/HCO₃⁻/CO₃⁻². Las concentraciones de estas especies están relacionadas entre sí según las reacciones de equilibrio:



La alcalinidad total indica la capacidad tamponadora del medio y, por tanto, la estabilidad del sistema frente a cambios moderados de pH. En el caso de aguas de media y alta carga es recomendable que la alcalinidad total se encuentre entre 2500-5000 mg CaCO₃/L para que la capacidad tampón del sistema esté asegurada. En el caso de que el pH bajase de 6,5 sería necesario añadir bicarbonato.

1.2.3. Tecnologías anaerobias

Existen diferentes tipos de reactores para el tratamiento anaerobio de aguas residuales. Su diseño depende de variables como el tipo de agua a tratar, el volumen, las variaciones climáticas estacionales, el coste económico o la situación geográfica. Por tanto, existen gran número de diseños adecuados para el tratamiento de aguas de diversas características.

Reactores sin retención de biomasa

Reactor continuo de tanque agitado (CSTR)

Se trata de un reactor relativamente sencillo, de mezcla completa y sin recirculación de lodos. En él, la biomasa sale con el efluente, por lo que el tiempo de retención de sólidos (TRS) es igual al tiempo de retención hidráulica (TRH), lo que supone un funcionamiento lento. Las concentraciones de biomasa activa que se pueden conseguir son limitadas y, por tanto, las cargas volumétricas y la producción de biogás son bajas.

Reactores con retención de biomasa

Estos reactores se caracterizan por tener un tiempo de retención hidráulica independiente del tiempo de retención de sólidos. Esto supone una gran ventaja al poder trabajar con tiempos de retención mucho más bajos y menores volúmenes de reactor. En la Figura 1.2 se muestra un esquema de distintos digestores anaerobios.

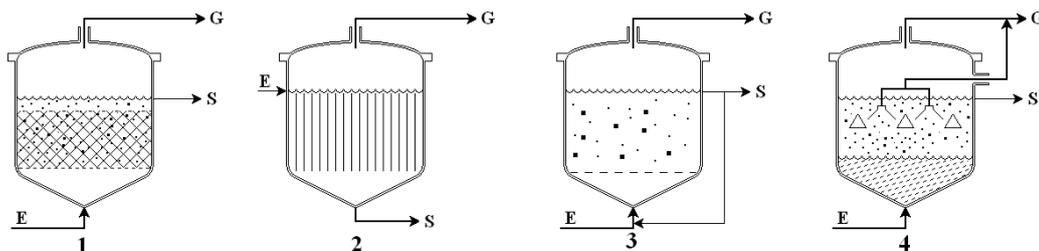


Figura 1.2 Esquema de los diferentes tipos de digestores anaerobios. 1. Filtro anaerobio. 2. Reactor de película fija. 3. Reactor de lecho expandido/fluidizado. 4. Reactor de lecho de lodos. La E indica la entrada de la alimentación, S, la salida del efluente y G la salida del biogás.

Filtro anaerobio

En el filtro anaerobio, la biomasa se adhiere a un material de soporte que ocupa todo el reactor, y que suele estar empacado de forma aleatoria. Como material de relleno pueden emplearse materiales muy diversos: piedra caliza, granito, ladrillo, conchas de mejillón,

espumas y una gran variedad de anillos y piezas de plástico que presenten elevadas áreas superficiales. El flujo puede ser ascendente o descendente.

El filtro anaerobio podría considerarse un reactor mixto de fangos suspendidos y fangos inmobilizados, puesto que en la superficie del relleno se forma una biopelícula, mientras que en los huecos la biomasa se encuentra en suspensión. Permite tratar todo tipo de efluentes y es muy resistente a las variaciones de carga. Como inconvenientes presenta la colmatación del relleno y la formación de caminos preferenciales en el lecho.

Reactor de película fija

Los reactores de película fija se desarrollaron a partir del filtro anaerobio, con el objetivo de eliminar los problemas de colmatación del relleno al tratar aguas con un elevado contenido en sólidos en suspensión. Para ello, se sustituye el relleno al azar por un relleno orientado, sobre cuya pared se adhiere y desarrolla la biopelícula. El flujo de alimentación tiene sentido descendente, lo que favorece el contacto del gas con el influente.

Reactores de lecho expandido o fluidizado

En los reactores de lecho expandido o fluidizado la biomasa se encuentra adherida sobre pequeñas partículas de soporte sólido, formando un lecho expandido. En este tipo de reactores se trabaja a velocidades ascensionales altas, lo que produce la expansión del lecho, manteniendo el contacto físico entre partículas y aumentando la porosidad. Si se aplican velocidades mayores, el grado de expansión del lecho es tal que las partículas dejan de estar en contacto entre sí, desplazándose arriba y abajo en un movimiento típico del llamado lecho fluidizado. Con este sistema se consigue que la totalidad de la película bacteriana esté en contacto con el agua a tratar, aumentando la eficacia del sistema.

Reactor de lecho de lodos

En el reactor de lecho de lodos o UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), en lugar de estar adherida sobre un soporte inerte, la biomasa queda retenida por sedimentación. En un reactor UASB, la biomasa forma un lecho de fangos en la parte inferior. La biomasa con mejores características de sedimentación se acumula en el fondo formando gránulos, mientras que en la parte superior se disponen los lodos más ligeros en forma de flóculos. Un separador sólido-líquido-gas en la parte superior, impide la salida de sólidos, separándolos del gas producido y del efluente líquido. El lodo empleado en este tipo de reactores está formado por gránulos de 3 a 4 mm, con elevada velocidad de sedimentación, por lo que son casi totalmente retenidos en el reactor. El agua residual fluye en sentido ascendente a través del lecho de fangos, produciéndose el tratamiento al entrar en contacto el influente y las partículas de biomasa. Los gases producidos en condiciones anaerobias provocan una circulación interior

que colabora en la circulación y mantenimiento de los gránulos, al adherirse a los mismos. En la parte superior del reactor, el gas adherido se libera al alcanzar una zona de baja turbulencia, y el lodo en suspensión sedimenta.

Con este sistema se consiguen lechos con altas concentraciones de biomasa, lo que permite aplicar mayores velocidades de carga orgánica, mejorando el grado de eficacia de eliminación de materia orgánica. Por otra parte, al no ser necesario la recirculación de lodo, ya que éste sedimenta en el propio reactor, las plantas resultan muy compactas y requieren de menor espacio.

1.2.4. Ventajas del tratamiento anaerobio frente a otros sistemas de depuración

El tratamiento anaerobio se usa habitualmente como una alternativa rentable para el tratamiento de gran variedad de aguas residuales de media y alta carga orgánica, puesto que presenta una serie de ventajas frente a otras tecnologías:

- Suelen consistir en sistemas sencillos con costes de operación y mantenimiento bajos, puesto que no es necesario emplear aireación como en los procesos aerobios.
- El metano generado en el proceso puede ser utilizado como fuente energética para los requerimientos de la propia planta de tratamiento cuando se tratan aguas con altas cargas orgánicas.
- La baja producción de lodos, lo que supone un ahorro en la gestión de los residuos generados.
- La escasa necesidad de nutrientes.

1.2.5. Inconvenientes del tratamiento anaerobio frente a otros sistemas de depuración

Entre los inconvenientes del tratamiento anaerobio destacan:

- El proceso es lento debido al ralentizado crecimiento celular.
- Los cambios de pH y la temperatura afectan a la eficacia del sistema.
- La presencia de compuestos tóxicos puede suponer la reducción de la eficacia, o incluso la inhibición del proceso.
- Cuando se tratan aguas con cargas orgánicas muy altas, suele ser necesario aplicar un tratamiento posterior para alcanzar los requerimientos legales de vertido.

1.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

1.3.1. La oxidación química y los procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación son aquellos en los que una sustancia pierde o dona electrones. Estos procesos pueden llevarse a cabo mediante distintos tipos de reacciones de oxidación, implicando la transferencia de electrones o la transferencia de átomos y grupos de átomos. Otra clasificación, diferencia las reacciones que implican especies con pares de electrones (iones) y las que implican especies con electrones desapareados (radicales).

Debido a sus limitaciones, los procesos de oxidación química suelen utilizarse como tratamientos terciarios, para eliminar la materia orgánica residual, compuestos específicos orgánicos o inorgánicos, compuestos coloreados, compuestos no biodegradables o tóxicos, etc., o para destruir los organismos patógenos, antes de la descarga a las aguas receptoras, con el objetivo de cumplir los criterios de calidad de vertido. Entre los oxidantes más comúnmente utilizados en el tratamiento de aguas residuales, se encuentran: permanganato potásico, cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrógeno, ozono, etc. Sin embargo, los porcentajes de eliminación de DQO obtenidos al emplear agentes oxidantes convencionales en el tratamiento de lixiviado de vertedero se encuentran entre el 20 y el 50 % (Amokrane *et al.*, 1997).

Sin embargo, algunos autores han alcanzado mejores porcentajes de eliminación de DQO, entre el 50 y el 70 % (Bigot *et al.*, 1994; Steensen, 1997), empleando procesos de oxidación avanzada, aunque la mayoría de ellos se han limitado a la investigación de tratamientos terciarios previos al vertido al medio ambiente.

Los procesos de oxidación avanzada (AOP, de Advanced Oxidation Processes) pueden definirse como procesos de oxidación en los que se generan radicales altamente reactivos, principalmente radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), los cuales actúan como agentes oxidantes. Los radicales hidroxilo tienen un alto potencial estándar de oxidación y presentan velocidades de reacción altas, comparado con otros oxidantes convencionales como el cloro, el oxígeno, el ozono, peróxido de hidrógeno o el permanganato potásico (Bautista *et al.*, 2008).

Los radicales hidroxilo reaccionan con la mayoría de los compuestos orgánicos y muchos inorgánicos mediante procesos de transferencia electrónica, dando lugar a dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos, tales como Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , etc., y presentando altas constantes de velocidad (Bautista *et al.*, 2008).

Los procesos de oxidación avanzada se basan en reacciones radicalarias en cadena, entre las que se distinguen reacciones de iniciación, propagación y terminación. La presencia de materia orgánica o inorgánica puede iniciar, promover y/o interrumpir dichas reacciones en cadena. Entre los iniciadores más importantes están los iones OH^- , el peróxido de hidrógeno, la radiación UV, algunos iones metálicos, algunos compuestos orgánicos, etc. (Zhou y Smith, 2002).

Los radicales hidroxilo son capaces de destruir y detoxificar compuestos orgánicos halogenados, aumentando la biodegradabilidad del agua residual debido a la ruptura de estructuras aromáticas, de enlaces carbono-carbono sencillos (C-C) o dobles (C=C), o de enlaces carbono-halógeno (C-X) (Gao *et al.*, 2015).

Tipos de AOP

La mayoría de los AOP combinan oxidantes fuertes, como O_3 y H_2O_2 ; catalizadores, como Fe^{2+} ; o fotocatalizadores, como la radiación ultravioleta (UV). Los AOP se pueden clasificar en fotoquímicos o no fotoquímicos (ver Tabla 1.4). Los AOP fotoquímicos son aquellos que requieren de fotones para iniciar la generación de radicales hidroxilo. Los AOP fotoquímicos son apropiados para el tratamiento de aguas residuales cuyos contaminantes no absorban la radiación aplicada, ya que reducirían la eficacia del tratamiento al competir por la energía UV.

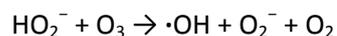
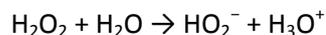
Tabla 1.4 Clasificación de los procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonación en medio básico (O_3/ OH^-)	O_3/UV
O_3/H_2O_2	H_2O_2/UV
$O_3/Ultrasonidos$	$O_3/H_2O_2/UV$
$H_2O_2/Ultrasonidos$	Fotocatálisis heterogénea (TiO_2/UV)
Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)
Electro-Fenton	

Los procesos de ozonación y Fenton, AOP empleados en este trabajo, se describen más detalladamente con posterioridad. A continuación se describen otros AOP:

O_3/H_2O_2

A pesar de que la reacción entre el ozono molecular y el H_2O_2 en agua es muy lenta, la molécula de ozono reacciona rápidamente con la base conjugada (HO_2^-), iniciando la generación de los radicales hidroxilo mediante un mecanismo de reacción en cadena.



La disociación del H_2O_2 en iones HO_2^- es mayor con altos valores de pH, favoreciendo así la descomposición del ozono en radicales hidroxilo. La relación H_2O_2/O_3 óptima suele encontrarse en el rango de 0,3 a 0,6. La principal ventaja de este proceso es su simplicidad y bajo coste en cuanto a la obtención de radicales.

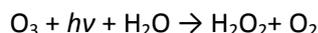
O_3/UV

La incidencia de la radiación UV sobre el ozono produce la formación de radicales de oxígeno que, combinados con moléculas de agua, dan lugar a radicales hidroxilo, según el siguiente mecanismo:



Por otro lado, la fotólisis del ozono con la radiación UV también puede dar lugar a la formación de H_2O_2 . Cabría esperar que el H_2O_2 generado fuera posteriormente fotolizado, dando lugar a 2 radicales hidroxilo, pero se trata de un proceso muy lento, por lo que es más probable que el H_2O_2 generado se disocie en HO_2^- en un medio a pH neutro y participe en

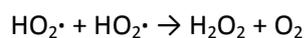
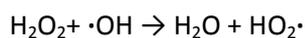
reacciones en cadena con el ozono, de acuerdo al mecanismo explicado anteriormente para el sistema O_3/H_2O_2 , generándose más radicales hidroxilo.



Los resultados indican que este sistema es más efectivo que el ozono solo en cuanto a velocidades de reacción y eficacias de eliminación (Zhou and Smith, 2002), pero requiere de un gasto energético mayor que sistemas como el O_3/H_2O_2 o el H_2O_2/UV . La radiación UV puede reaccionar con los compuestos orgánicos presentes en el agua residual y éstos, posteriormente, reaccionar con el ozono.

H_2O_2/UV

Empleando radiación UV se puede fotolizar la molécula de H_2O_2 , de acuerdo con la reacción: $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot OH$. Los radicales hidroxilo generados pueden reaccionar con los contaminantes orgánicos o con nuevas moléculas de H_2O_2 , participando en el ciclo de formación y descomposición del H_2O_2 .



Es importante tener en cuenta que el propio H_2O_2 puede “secuestrar radicales” (*scavenger*) si se emplean dosis excesivas.

Proceso foto-Fenton

Consiste en la generación de radicales hidroxilo a partir de la reacción entre el H_2O_2 , la radiación UV y el ion Fe^{2+} ó Fe^{3+} (Wang *et al.*, 2003). Los iones Fe^{2+} obtenidos en la foto-reducción de los complejos de Fe^{3+} , participan en la reacción Fenton junto al H_2O_2 .

En los procesos Fenton y Foto-Fenton se emplean como iniciadores de las reacciones radicalarias el ion Fe^{2+} o el ion Fe^{3+} en lugar de la radiación UV (en algunos casos se utiliza también en el proceso foto-Fenton) empleada en los AOP fotoquímicos, reduciendo el coste operacional y de equipamiento, así como las limitaciones o inconvenientes del uso de la radiación UV. Sin embargo, la eficacia de estos procesos no es tan buena como la del sistema H_2O_2/UV incluso bajo las mismas condiciones de pH (Wang *et al.*, 2003). Además, la generación de lodo durante estos procesos, debido a la coagulación de los sólidos en suspensión presentes en el lixiviado junto a los precipitados de los hidróxidos de hierro, requiere de su posterior gestión como residuo.

Los procesos que emplean H_2O_2 pueden no resultar útiles en aplicaciones prácticas, debido a sus bajas velocidades de reacción con la materia orgánica, la lenta autodescomposición del H_2O_2 , y su influencia sobre un posterior tratamiento biológico o sobre los medios receptores del lixiviado tratado.

La aplicación de procesos fotoquímicos está extendiéndose, sobre todo en el tratamiento de aguas destinadas a su reutilización. El ozono oxida parcialmente los derivados de benceno a ácidos biodegradables, pero no oxida los compuestos saturados halogenados. La oxidación con H_2O_2 y radiación UV es útil para oxidar compuestos orgánicos, pero en muchos casos la velocidad de la reacción es menor que empleando el sistema O_3/UV . Se ha demostrado que el sistema O_3/UV es útil para el tratamiento de hidrocarburos insaturados clorados y derivados de benceno, mientras que ciertos compuestos saturados clorados y ciertos oxigenados, tales como el cloruro de metileno o el metanol son refractarios a la oxidación con UV. Aunque los estudios a escala de laboratorio y a escala piloto muestran el alto potencial de los sistemas O_3/UV y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ para eliminar contaminantes traza, como estrógenos o residuos farmacéuticos de las aguas residuales, es necesario estudiar su viabilidad económica antes de su aplicación a escala industrial.

Inhibidores de las reacciones radicalarias

Ciertos compuestos presentes habitualmente en las aguas residuales, en mayor o menor medida, reaccionan con los radicales hidroxilo generados en los AOP, finalizando las reacciones radicalarias en cadena. Estos compuestos inhibidores se suelen llamar «secuestradores» de radicales libres (*free radical scavengers*) porque su presencia limita o inhibe la reacción de los radicales con los contaminantes.

Los *scavengers* son compuestos capaces de consumir radicales hidroxilo sin regenerar el anión superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) ni otro radical capaz de propagar las reacciones en cadena. Entre ellos se incluyen los grupos alquilo, los alcoholes terciarios como el terc-butanol (t-BuOH), algunas sustancias húmicas, el carbonato (CO_3^{2-}) y el bicarbonato (HCO_3^-) (Hoigné *et al.*, 1985), el HPO_4^{2-} , etc. Los cloruros y los sulfatos son otros conocidos *scavengers* (Tizaoui *et al.*, 2007).

A pH alcalino los iones de HCO_3^- se convierten en CO_3^{2-} que, rápidamente, actúan como *scavengers* de los radicales hidroxilo, ralentizando la reacción (Li *et al.*, 2010).

Ventajas e inconvenientes de los AOP

Entre las ventajas de los AOP frente a tratamientos convencionales destacan:

- Su capacidad para llevar a cabo la mineralización completa de contaminantes orgánicos a CO₂ y agua.
- Su efectividad para eliminar compuestos orgánicos recalcitrantes.
- Su capacidad para eliminar contaminantes orgánicos recalcitrantes sin la producción de residuos, eliminando la necesidad de gestión de los mismos (salvo en los sistemas Fenton y Foto-Fenton), frente a los tratamientos físico-químicos convencionales que separan los contaminantes del agua residual sin degradarlos y que deben ser depurados o gestionados como residuos.
- Su capacidad de reducir el color de las aguas residuales, al oxidar los compuestos orgánicos causantes del mismo.
- Las altas velocidades de oxidación de los contaminantes.
- Su menor susceptibilidad a la presencia de compuestos tóxicos.
- Su menor producción de subproductos perjudiciales para la salud o el medio ambiente.
- Requieren de equipamientos de pequeñas dimensiones.

Entre los inconvenientes de los AOP se encuentran:

- Alto consumo de energía eléctrica para equipamientos como generadores de ozono o lámparas de UV, ultrasonidos, etc.
- La mineralización completa de la materia orgánica requiere de altas dosis de oxidantes, lo que resulta inviable económicamente, e incluso innecesario en muchos casos, por lo que la integración de los AOP en un sistema que combine otros tratamientos, biológicos por ejemplo, permite beneficiarse de sus ventajas, reduciendo el coste operacional.
- Los sistemas que emplean radiación UV pueden presentar problemas como la reducción de la efectividad de la lámpara debido: a la formación de una capa de oxalatos solubles sobre su superficie como consecuencia de las altas concentraciones de carbonato y bicarbonato, a los sólidos en suspensión, a los contaminantes con alta absorbancia de radiación UV, o a la espuma formada durante la reacción en los sistemas que emplean ozono.

Los AOP y la biodegradabilidad

Los procesos de oxidación avanzada pueden llevar a cabo la mineralización de los contaminantes orgánicos oxidables, o fragmentarlos en compuestos más sencillos y en la mayoría de los casos más biodegradables que los iniciales. En la reacción de oxidación, se produce la incorporación de oxígeno en los compuestos orgánicos, dando lugar a alcoholes, aldehídos o ácidos carboxílicos, alterando su estructura molecular. Entre los posibles cambios sufridos por los contaminantes se encuentran el descenso de la aromaticidad, la destrucción de estructuras de alto peso molecular o la incorporación de grupos oxigenados, afectando también a las propiedades cualitativas, como la toxicidad. En la mayoría de los casos, los compuestos oxidados son menos tóxicos que los compuestos de partida, y más biodegradables. Sin embargo, en algunas ocasiones los cambios llevados a cabo en la estructura molecular dan lugar a intermedios más tóxicos.

Por tanto, como norma general, los procesos de oxidación producen, junto al aumento de la biodegradabilidad de la materia orgánica, la transformación de compuestos tóxicos y/o inhibidores en compuestos menos nocivos.

Por otro lado, la aplicación de un AOP sobre un agua residual que contenga materia orgánica biodegradable puede suponer la mineralización de la misma, disminuyendo así la biodegradabilidad de la muestra. Esto conlleva un encarecimiento del tratamiento del agua residual al degradar por oxidación química la materia degradable biológicamente.

1.3.2. Ozonización

Características generales del ozono

El ozono es un gas incoloro o de color azulado, componente natural del sistema atmosférico. Su molécula es una variedad alotrópica del oxígeno, formada por tres átomos de dicho elemento. Fue descubierta en 1840 por Schönbein, quien debido a su olor lo llamó ozono, nombre derivado del griego *ozein* (exhalar olor).

Dado su elevado potencial redox, el ozono es un oxidante químico muy potente, propiedad que puede ser utilizada tanto para la degradación de compuestos contaminantes como para la desinfección del agua. Sin embargo, presenta bajas velocidades de reacción, por lo que no se suele alcanzar una mineralización completa de los contaminantes orgánicos. En la Tabla 1.5 se comparan los potenciales redox de algunos oxidantes químicos habituales.

Tabla 1.5 Comparación entre potenciales de oxidación estándar de algunos desinfectantes químicos.
(Beltrán, 2004)

Compuesto	Fórmula	Potencial (V)
Radical Hidroxilo	$\cdot\text{OH}$	2,80
Ozono	O_3	2,07
Peróxido de Hidrógeno	H_2O_2	1,77
Dióxido de cloro	ClO_2	1,5
Cloro	Cl_2	1,36
Oxígeno	O_2	1,23
Bromo	Br_2	1,09
Yodo	I_2	0,54

Generación de ozono

El ozono es inestable y altamente reactivo. Su corta vida media, tanto en fase gas como en disolución acuosa, no permite su almacenamiento y distribución como cualquier otro gas industrial, sino que debe generarse “in situ”.

A continuación se muestra la reacción global de formación de ozono a partir del oxígeno. Se trata de una reacción altamente endotérmica y no espontánea ($\Delta G^\circ = +161,3$ kJ/mol), por lo que el ozono no puede ser generado por activación térmica del oxígeno.



El método más común para generar ozono se basa en aplicar descargas eléctricas de alto voltaje en un medio de oxígeno. Para ello, se emplea la técnica del plasma frío (Rodríguez Vidal, 2003). A través de este método se generan radicales atómicos de oxígeno, que reaccionan con el oxígeno molecular para formar el ozono.



siendo M una molécula que retira el excedente de energía de la reacción.

Se hace pasar oxígeno (o aire desecado) a través de un campo eléctrico (generado entre un electrodo de media tensión y un electrodo de masa), con una diferencia de potencial de 10 a 20 kV. Durante este proceso se generan diversas especies químicas, excitadas o no (átomos, iones, radicales), que se recombinan para formar ozono. Para evitar la formación de arcos eléctricos que provocarían un aumento de la temperatura, perjudicial para la producción

de ozono, se sitúa un dieléctrico de espesor uniforme junto a uno de los electrodos. Los electrodos deben refrigerarse, habitualmente con agua.

Es necesario controlar diversos parámetros durante el proceso de generación de ozono. Así, la producción de ozono dependerá de la intensidad y frecuencia de la corriente eléctrica, la temperatura y del tipo y la calidad del gas utilizado.

Existen otros métodos para la generación de ozono como la electrolisis del ácido sulfúrico o del ácido perclórico concentrado, la generación fotoquímica y la generación radioquímica. Sin embargo, apenas tienen aplicación práctica a nivel industrial.

Transferencia de ozono al reactor

Una vez generado, el aire enriquecido en ozono se pasa a través de un dispositivo de absorción para transferir el ozono a la disolución. Esto puede hacerse a través de difusores de burbujas, inyectores tipo Venturi, columnas empaquetadas, columnas de flujo inverso, etc. Los sistemas de contacto más comunes para la aplicación de ozono en los ensayos de laboratorio son los sistemas de burbuja empleando placas porosas (Stern *et al.*, 1997; Stockinger *et al.*, 1995; Saunders *et al.*, 1983) y otros difusores de gas (Chen, 2000; Snider y Porter, 1974).

Los principales factores que afectan a la transferencia del ozono al reactor son el tamaño de las burbujas del gas, la agitación del medio acuoso y el tiempo de contacto entre el ozono y el agua.

Los reactores de burbuja presentan varias ventajas frente a otros sistemas: operación estable, altas eficacias de transferencia de ozono, en torno a un 90%, y un bajo mantenimiento debido a la carencia de partes móviles. Las principales desventajas incluyen la necesidad de construir una columna con la profundidad suficiente para lograr una transferencia de masa efectiva, el riesgo de atascamiento/taponamiento de poros, la formación de caminos preferenciales de las burbujas al trabajar con bajos flujos de gas.

Reactividad del ozono

En disolución acuosa, el ozono puede actuar como oxidante mediante dos mecanismos diferentes:

- Reacción directa, en la cual el ozono molecular reacciona directamente con determinados compuestos presentes en el medio. La reacción directa con el ozono molecular es extremadamente selectiva, limitándose a compuestos

aromáticos y compuestos alifáticos insaturados, así como a grupos funcionales específicos (Langlais *et al.*, 1991).

Las reacciones más habituales suelen ser: la cicloadición, en la que el ozono reacciona con enlaces insaturados, dando lugar a compuestos carbonílicos (aldehídos o cetonas) y peróxido de hidrógeno; reacciones electrófilas al atacar a compuestos aromáticos con alta densidad electrónica; o reacciones nucleófilas en las que actúa sobre determinadas zonas moleculares que muestran un déficit electrónico, como grupos carbonilo o dobles y triples enlaces carbono-nitrógeno.

- Reacción indirecta, aquellas en las que reaccionan con el sustrato especies radicales, principalmente los radicales hidroxilo, generadas a partir de la descomposición del ozono o a partir de otras reacciones directas del ozono molecular, en disolución acuosa. Estas reacciones son muy rápidas, poco selectivas, y transcurren a través de un mecanismo radicalario, que puede dividirse en tres fases: iniciación, propagación (mediante reacciones en cadena) y terminación.

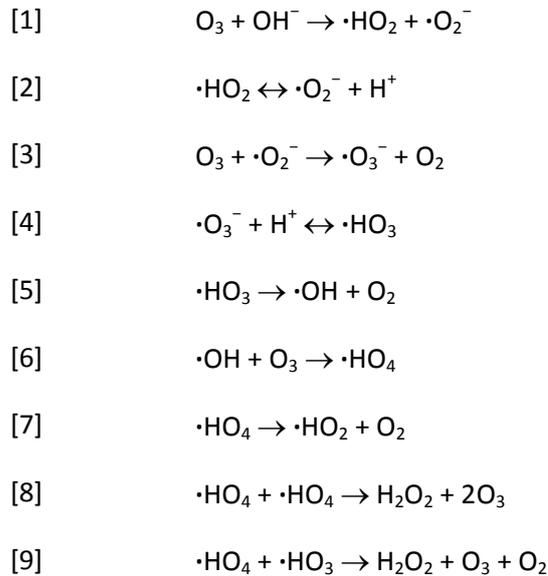
Los sustratos que suelen reaccionar con el ozono de acuerdo con este mecanismo son: hidrocarburos saturados y derivados halogenados, ácidos alifáticos, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos aromáticos desactivados (con grupos receptores de electrones).

En función de las condiciones aplicadas y de la presencia o no de determinadas especies en el medio de reacción, se favorecerán las reacciones directas con el ozono molecular o las reacciones radicalarias. El medio ácido y los *scavengers*, tales como el CO_3^{2-} , el HCO_3^- o algunas sustancias húmicas, favorecen la reacción molecular al reaccionar con los radicales hidroxilo generados en la descomposición del ozono, finalizando las reacciones radicalarias en cadena. Generalmente, predomina la reacción directa con el ozono molecular cuando las reacciones radicalarias están inhibidas por la presencia de *scavengers* que actúen rápido o que se encuentren en altas concentraciones, o por la ausencia de compuestos iniciadores de las reacciones radicalarias, tales como el medio básico (OH^-), el H_2O_2 , la radiación UV (253,7 nm), el ácido fórmico, el ion Fe^{2+} , etc., que promueven la descomposición del ozono.

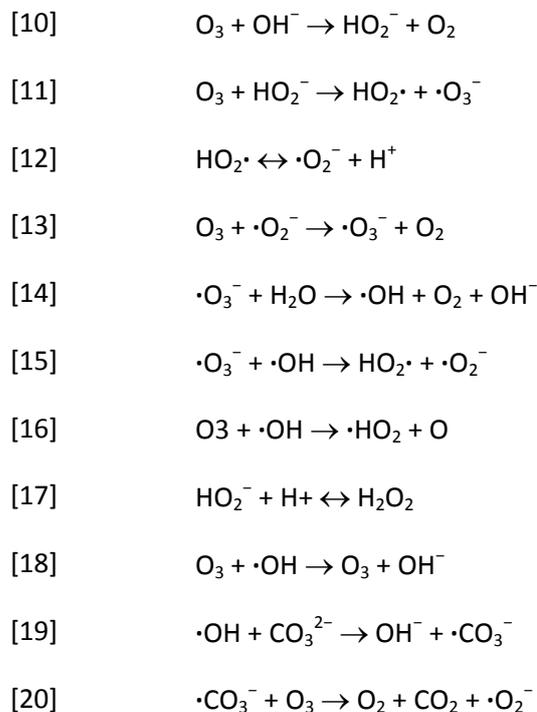
Se han desarrollado numerosos estudios para establecer el mecanismo de descomposición del ozono en agua, destacando dos de ellos: el mecanismo de Staehelin, Hoigné y Buhler, generalmente aceptado como el mecanismo de ozono en agua; y el

mecanismo de Tomiyasu, Fukutomi y Gordon, considerado el más representativo en medios alcalinos.

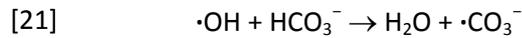
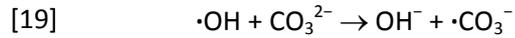
Mecanismo de descomposición del ozono en agua pura según Staehelin, Hoigné y Bühler (Wang *et al.*, 2003. En Beltrán, 2004, indica las reacciones [8] y [9] como $\text{H}_2\text{O}_2\cdot$ y no H_2O_2):



Mecanismo de descomposición del ozono en agua pura en condiciones alcalinas, según Tomiyasu, Fukutomi y Gordon (Beltrán, 2004):



El comportamiento como *scavengers* del CO_3^{2-} y del HCO_3^- se puede describir mediante las reacciones siguientes, según Buxton *et al.* (1988) (Wang *et al.*, 2003):



Ventajas e inconvenientes de la ozonización

Entre las ventajas del ozono con respecto a otros oxidantes destacan:

- Se suele generar *in situ* a partir de oxígeno puro o aire seco.
- Es uno de los agentes oxidantes más activos y más fácilmente disponibles.
- Se descompone rápidamente en oxígeno sin dejar trazas de ozono residual.
- La ozonación no genera compuestos halogenados tóxicos.
- Reacciona contra numerosas cepas de virus y bacterias, de modo que es habitual su uso como bactericida y desinfectante.
- Actúa más rápidamente que otros agentes desinfectantes comunes.

Entre las limitaciones del proceso de ozonización figuran:

- Es relativamente inestable en disolución acuosa. La vida media del ozono en agua destilada, a pH 7 y 20°C de temperatura, varía entre los 20-30 minutos y los 160 minutos, aumentando su inestabilidad en medio básico.
- La demanda de energía es bastante alta, ya que el ozono gas se suele generar a partir de oxígeno puro o aire seco, sometido a una alta descarga de voltaje.
- Debido a su baja solubilidad en agua, la transferencia de masa gas-líquido limita la velocidad de reacción.
- Es inestable y altamente reactivo.
- Es necesaria una unidad de destrucción del ozono residual presente en la corriente de gas de salida del reactor.
- Como único tratamiento para el lixiviado, se necesitarían altas dosis de ozono para poder alcanzar los valores permitidos de vertido al cauce receptor, sin llegar en muchos casos a alcanzar dichos límites, lo que reduce el uso del ozono en muchos casos a una unidad de desinfección, o a un pretratamiento previo a un sistema biológico.

Ozono y la biodegradación

El tratamiento biológico es el proceso más económico y efectivo para la eliminación de contaminantes orgánicos, puesto que permite la total biodegradación de muchos compuestos con bajos costes de operación y mantenimiento. Sin embargo, presenta la limitación de no ser efectivo para compuestos poco biodegradables, de ahí la necesidad de encontrar procesos que permitan aumentar la biodegradabilidad de aquellos contaminantes que, en principio, no podrían ser eliminados empleando un tratamiento biológico. Las propuestas de tratamiento que combinan procesos químicos y biológicos se basan en que muchos productos de oxidación de compuestos refractarios son fácilmente biodegradables.

La combinación de procesos químicos y biológicos se emplea cuando, de forma independiente, ninguno de ellos puede alcanzar los objetivos requeridos, aprovechando así las ventajas de cada uno de ellos. Así, con este tipo de procesos se consiguen transformar sustancias tóxicas o recalcitrantes en otras más fácilmente biodegradables. También permite maximizar la mineralización, reduciendo la cantidad de carbono orgánico disuelto, en función de las posibilidades del proceso, los requisitos legales o las limitaciones económicas. De acuerdo con Barrer *et al.* (1997), la combinación de una oxidación química con un proceso biológico permite minimizar la cantidad de oxidante necesario y, así, reducir los costes de operación.

La idea de utilizar procesos químico-biológicos combinados para el tratamiento de aguas residuales se estableció a mediados de los 80 (Gottschalk *et al.*, 2000). Sin embargo, existían pocos ejemplos de aplicaciones a escala industrial. Scott y Ollis (1995) combinaron la oxidación química con el tratamiento biológico de los productos de oxidación y establecieron que la mayor parte de las aplicaciones recogidas en la bibliografía habían sido tratamientos discontinuos a escala de laboratorio.

Autores como Ledakowicz (1998) propusieron los procesos de oxidación, como el ozono o la radiación ultravioleta, como pretratamientos a sistemas biológicos. La aplicación de estos procesos permite llevar a cabo la oxidación parcial de la materia orgánica presente en el agua residual, aumentando su biodegradabilidad, lo que favorece la eficacia de un tratamiento biológico posterior.

Existen diferentes configuraciones para la combinación del tratamiento de ozonación con tratamientos biológicos, desde un sistema de dos pasos, a un sistema de flujo continuo empleando múltiples etapas en los que los efluentes son recirculados (Heinzle *et al.*, 1992;

Stern *et al.*, 1995, 1996). En la Figura 1.3 se representan diferentes combinaciones de los procesos biológicos y de ozonación para la optimización del tratamiento de un agua residual.

Según la bibliografía, la mayoría de los sistemas de ozonación a escala industrial empleados en el tratamiento de lixiviado de vertedero se encuentran en Alemania. Debido a que la composición del lixiviado es muy compleja, su tratamiento suele estar formado por varias unidades en serie. De entre las distintas configuraciones posibles, el tratamiento más usado resulta de la combinación de unidades biológicas y de ozonación (Bio-O₃-Bio).

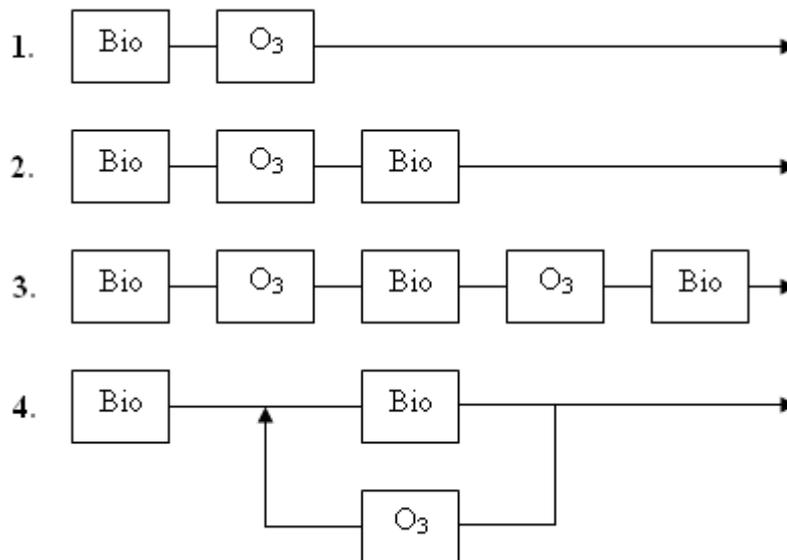


Figura 1.3 Posibles esquemas de tratamiento químico/biológico tras un pretratamiento biológico: 1. Ozonación 2. Proceso secuencial. 3. Proceso multiseccional. 4. Proceso integrado.

En la primera etapa biológica, se eliminan los compuestos nitrogenados y la materia orgánica biodegradable, pudiendo emplear diferentes cultivos bacterianos en condiciones aerobias, anóxicas o anaerobias. En la etapa de ozonación, se lleva a cabo la oxidación parcial de la materia orgánica, mediante la cual se rompen las cadenas largas de compuestos orgánicos y se oxidan a ácidos orgánicos de cadena más corta, aumentando así la biodegradabilidad del lixiviado para su tratamiento biológico posterior (Gottschalk *et al.*, 2000; Steensen, 1997).

Un ejemplo de la combinación de los procesos biológico y de ozonación se encuentra en la planta de tratamiento de lixiviado de vertedero en Singhölfen (Alemania), que consiste en un reactor de pre-desnitrificación, un tanque de sedimentación, un filtro de arena, una unidad de ozonación, un segundo filtro de arena y un reactor de lecho aireable sumergido. Este sistema no sólo permite reducir los costes operacionales y el consumo de ozono, sino también

alcanzar los requerimientos legales para el vertido (Wiszniowski *et al.*, 2006). A continuación, en la Tabla 1.6 se muestran algunas de las condiciones operacionales empleadas en la unidad de ozonación.

Tabla 1.6 Aplicación de la ozonación en plantas de tratamiento de lixiviado de vertedero a escala industrial.

Proceso	Caudal (m ³ /h)	O ₃ /DQO (kg O ₃ /kg DQO) ^c	Dosis ozono (kg/m ³)	Fuente
BioQuint	15,00	n.d.	0,533	Ried and Mielcke, 1999
Bio-O ₃ -Bio	25,00	n.d.	1,440	Ried <i>et al.</i> , 2007
Bio-O ₃ -Bio	10,50	n.d.	0,952	Ried <i>et al.</i> , 2007
Bio-O ₃ -Bio	6,25	n.d.	1,920	Ried <i>et al.</i> , 2007
BioQuint	6,25	n.d.	1,280	Ried and Mielcke, 1999
Bio-O ₃ -Bio ^a	4,17-16,67	2,0-3,0	n.d.	Gottschalk <i>et al.</i> , 2000
Bio-O ₃ -Bio ^a	1,66-4,50	1.6-2,0	n.d.	Gottschalk <i>et al.</i> , 2000
Bio-O ₃ -Bio	0,04-0,83	0,9-1,2	n.d.	Ried and Mielcke, 1999
Bio-NF-O ₃ -Bio	50,00 ± 10 ^b	1,5-1,8	n.d.	Kaptijn, 1997

^a secuencial.

n.d. no disponible.

^b caudal nominal (m³/d).

Bio sistema biológico.

^c kg O₃/kg DQO eliminada.

NF nanofiltración.

Steensen (1997) realizó estudios a escala industrial sobre el tratamiento de los lixiviados procedentes de tres vertederos diferentes. El sistema de tratamiento empleado consistía en tres unidades en serie: biológico-ozono-biológico. Empleando dosis de 1,2-2,2 kg O₃/kg DQO eliminado, se alcanzaron eliminaciones de DQO en torno al 70% para los tres casos de estudio. La relación DBO₅/DQO aumentó desde valores por debajo de 0,1 hasta 0,3 al aumentar la dosis de ozono, alcanzándose degradaciones de DQO de entre un 70 y un 85%. Tras la reducción de la DQO entre un 50 y un 85% durante la ozonación, en el post tratamiento biológico, se alcanzaron eliminaciones de DQO entre un 30 y un 65%. Según Steensen, los costes de la unidad de ozonación pueden reducirse si se repite varias veces la secuencia ozonación-biológico, recirculando el efluente del post-tratamiento biológico a la unidad de ozonación (Bio-(O₃-Bio)_n). En este estudio, el post-tratamiento biológico supuso un ahorro de ozono de en torno a un 20%, en comparación con el gasto de la ozonación hasta la mineralización completa (Bio-O₃). Este ahorro se podría incrementar un 10-15% adicional si se recircula el efluente del sistema cuatro veces (Bio-(O₃-Bio)₄).

Geenens *et al.* (2000) estudiaron el proceso de ozonación como pretratamiento de lixiviado sometido a un sistema de lodos activos. Este sistema produjo el aumento de la biodegradabilidad y de la degradación parcial de la DQO, además de la reducción de la toxicidad del lixiviado. Todo ello, mejoró el tratamiento biológico posterior, aumentando la eliminación de la DQO y la nitrificación.

Ried *et al.* (2007) realizaron cálculos sobre la demanda de ozono requerida para los diferentes sistemas: Bio-O₃, Bio-O₃-Bio y Bio-(O₃-Bio)₂, suponiendo un caudal de 1 m³/h de agua residual y las mismas concentraciones iniciales y finales. El resultado de sus cálculos muestra que la demanda de ozono puede reducirse de los 2,375 kg O₃/h necesarios en el primer sistema hasta 1 kg O₃/h requerido en la última configuración.

Cortez *et al.* (2010) observaron un aumento del porcentaje de eliminación de DQO y de la concentración de DBO₅ de 23 a 40% y de 30 a 65 mg/L, respectivamente, al variar el pH de 3,5 a 11.

El aumento del tiempo de reacción supone un aumento en la eliminación de DQO, como observaron Tizaoui *et al.* (2007), Cortez *et al.* (2010, 2011). Tizaoui *et al.* (2007) observaron una diferencia de un 50% en la eliminación de DQO al aplicar tiempos de ozonación de 60 min en lugar de 20 min.

Ntampou *et al.* (2006) obtuvieron un 30% de eliminación de DQO empleando tiempos de reacción de 30 min, alcanzando un 57% con un tiempo de reacción de 3 h.

Wang *et al.* (2003) realizaron una revisión bibliográfica sobre la aplicación de los AOP en el tratamiento de lixiviados, en la que afirmaban que la eficacia de eliminación de DQO varía desde un 25 a un 80%, estando entre un 50 y un 71% en la mayoría de los casos.

En la Tabla 1.7 se muestran algunos resultados de la aplicación de la ozonación en el tratamiento de lixiviados de vertedero extraídos de la bibliografía.

Tabla 1.7 Proceso de ozonación en el tratamiento de lixiviados de vertedero. Los porcentajes de eliminación mostrados se refieren a la etapa de ozonación.

Proceso	DQO ^a (mg/L)	DBO/DQO ^b	DQO (%)	COT (%)	Color (%)	Dosis O ₃ (g/L)	Concentración O ₃ gas (mg/L)	Demanda de ozono ^d (mg O ₃ /mg COD)	Referencia
Coagulación-O ₃	3460-3470	0,040	50		75 75	3 1,5-3			Silva <i>et al.</i> , 2004
Coagulación- O ₃	1650	0,003 → 0,015	33		100		49,0-120 min	1,7	Monje-Ramírez y Orta de Velásquez, 2004
Coagulación- O ₃ Coagul.-O ₃ /H ₂ O ₂ Coagul.-O ₃ /UV	6500	0,060 → 0,500		15 25 20	90	1,2 30 min	40,0		Wu <i>et al.</i> , 2004
Biológico-O ₃	4850		33						Di Iaconi <i>et al.</i> , 2006
O ₃ O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /H ₂ O ₂	5230	0,100 → 0,180 0,100 → 0,500 0,100 → 0,700					80,0-1 h 80,0-10 min 80,0-1 h		Tizaoui <i>et al.</i> , 2007
O ₃ O ₃ /H ₂ O ₂	1090	0,040 → 0,180			90 90	1,2 1,8	42,0		Wang <i>et al.</i> , 2004
O ₃ (escala lab.) O ₃ (escala piloto)	895	20,81 → 9,00 ^e 20,81 → 15,00 ^e 16,10 → 5,80 ^e	30 11			0,86 0,28 2,80	36 min 17 min 2,2 h	1,5 ^c 3,7	Geenens <i>et al.</i> , 2000
Bio-precipitación-O ₃ (escala industrial)	420		64 66			0,60	170	1,6 ^f 1,7 ^f	Baig y Liechti, 2001

Proceso	DQO ^a (mg/L)	DBO/DQO ^b	DQO (%)	COT (%)	Color (%)	Dosis O ₃ (g/L)	Concentración O ₃ gas (mg/L)	Demanda de ozono ^d (mg O ₃ /mg COD)	Referencia
Biológico- O ₃ /H ₂ O ₂	1440		37				52,2-60 min		Wang <i>et al.</i> , 2002
Bio-Fenton- O ₃ /H ₂ O ₂	394	0,056 → 0,114	68				52,2-60 min	16	
Bio-Fenton- O ₃	394	0,066 → 0,118	23				52,2-30 min	25	
Bio-Fenton-O ₃ /H ₂ O ₂	394		32				52,2-30 min		
O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂	1000	0,024 → 0,134	29,4		>87	15,1	42,0		Wang <i>et al.</i> , 2006
Coagulación- O ₃ ⁻ Bio (Bio. post-tratam.)		0,05→0,33	25-50 22 ^g	18-40	18-40 ^h 20 ^h	3,0			Bila <i>et al.</i> , 2005
O ₃	10660	0,410 → 0,220	34			2,32	55,8-60 min		Vilar <i>et al.</i> , 2006
Bio-O ₃	1108	0,070 → 1,000	20			0,70	50,4-20 min		
Bio-O ₃ -Bio (Bio. post-tratam.)	1528 1370	0,040 → 0,380 0,380 → 0,060	10 16 ^g			0,70	46,5-51,4-20 min		Vilar <i>et al.</i> , 2008

a después del pre-tratamiento

b antes y después del tratamiento químico de oxidación

c consumo de ozono específico g O₃/g COD

d g O₃/g COD eliminado

e COD/BOD ratio

f g O₃/ g COD iniciales

g eliminación en tratamiento biológico

h carbono orgánico disuelto (DOC)

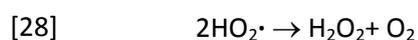
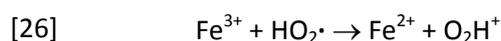
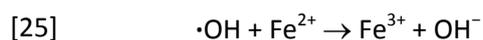
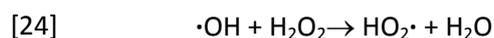
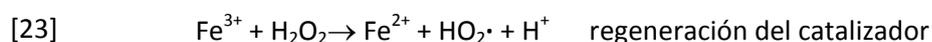
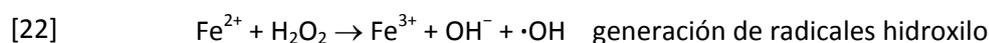
1.3.3. Proceso Fenton

Mecanismo de reacción del proceso Fenton

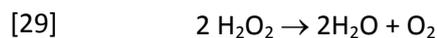
El proceso Fenton es uno de los AOP más comúnmente aplicados en el tratamiento de una gran variedad de aguas residuales industriales, tales como las originadas en industrias químicas, farmacéuticas, textiles, papeleras, alimentarias, de procesamiento de corcho, lixiviado de vertedero, etc. (Bautista *et al.*, 2008). La reacción Fenton fue observada por primera vez por Fenton en 1842, y está basada en la transferencia electrónica entre el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el ion ferroso (Fe^{2+}), que actúa como catalizador (Umar *et al.*, 2010).

La reacción Fenton se define como la generación catalítica de radicales hidroxilo mediante una serie de reacciones en cadena entre el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el ion ferroso (Fe^{2+}), que actúa como un catalizador homogéneo.

Según la definición anterior el mecanismo radicalario del proceso Fenton, en ausencia de materia orgánica, tiene lugar de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Deng y Englehardt, 2006), generándose rápidamente radicales hidroxilo mediante la reacción [22]:

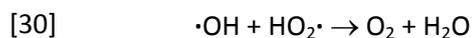


La reacción neta de las ecuaciones [22-28] supone la descomposición del H_2O_2 en agua y oxígeno, en presencia de hierro como catalizador (Deng y Englehardt, 2006).

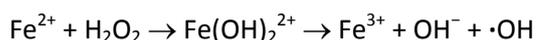


Aunque el ion Fe^{3+} puede ser reducido a Fe^{2+} mediante la reacción [23], dicha reacción es más lenta que la ecuación [22], por lo que se consume más rápidamente el Fe^{2+} de lo que se regenera (Deng y Englehardt, 2006; Umar *et al.*, 2010).

No obstante, pueden tener lugar reacciones competitivas que afectan negativamente a la reacción de oxidación, debido al consumo de los radicales hidroxilo del medio, tales como las reacciones [24], [25], [30] y [31]:



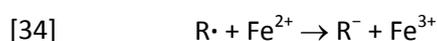
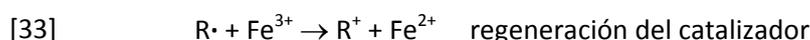
La presencia en el medio de *scavengers*, tales como el CO_3^{2-} y el HCO_3^- , también perjudican al desarrollo de la reacción radicalaria, al consumir los radicales generados e impedir así su reacción con la materia orgánica. Sin embargo, algunos autores han observado que la presencia de altas concentraciones de *scavengers* como el terc-butanol o iones clorados no produjo el descenso de velocidad de reacción esperado. Por el contrario, detectaron la presencia de intermedios oxidantes diferentes de los radicales hidroxilo, complejos de Fe (IV) denominados como $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, predominando uno u otro dependiendo de las condiciones de operación (Bautista *et al.*, 2008).

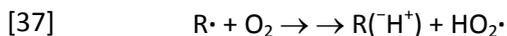
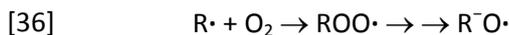
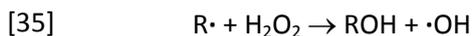


Mientras que los radicales hidroxilo pueden atacar a la materia orgánica mediante cuatro mecanismos: adición radicalaria a dobles enlaces, abstracción de hidrógeno, transferencia electrónica y combinación radicalaria (Deng y Englehardt, 2006), los complejos de Fe (IV) únicamente pueden oxidar a la materia orgánica por transferencia electrónica (Bautista *et al.*, 2008).

Por otro lado, el proceso de oxidación puede verse inhibido o ralentizado por la presencia de intermedios de reacción que afectan al ciclo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y, en vez de reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} , generan complejos de hierro, reduciendo la presencia de iones Fe en el medio (Bautista *et al.*, 2008).

La reacción radicalaria entre la materia orgánica y el radical hidroxilo puede dar lugar a la formación de radicales orgánicos muy reactivos que, a su vez, pueden sufrir oxidaciones posteriores a compuestos más estables mediante su reacción con el ion Fe^{3+} , el oxígeno, el peróxido de hidrógeno, o más radicales hidroxilo (Hermosilla *et al.*, 2009; Umar *et al.* 2010), incluso hasta una mineralización total a agua y dióxido de carbono (Deng y Englehardt, 2006):





Etapas del proceso Fenton

En el proceso Fenton se pueden diferenciar cuatro etapas generales:

- Etapa de ajuste del pH: esta etapa engloba el ajuste de pH hasta el pH de reacción escogido. Si el ajuste de pH se realiza en continuo durante la reacción, esta etapa puede englobarse en la etapa de oxidación.
- Etapa de oxidación: esta etapa abarca la dosificación de reactivos, ya sea en una sola adición o por adición escalonada, y el periodo de reacción de oxidación como tal.
- Etapa de neutralización: esta etapa supone el ajuste de pH, desde el pH de reacción hasta un pH neutro. Como norma general, la neutralización del medio favorece la coagulación posterior. Además, dicha neutralización puede ser imprescindible para un tratamiento biológico posterior, si se emplea el proceso Fenton como pretratamiento, o para su vertido a una masa de agua.
- Etapa de coagulación: en esta etapa se aplican las condiciones más adecuadas para que tenga lugar la coagulación de los sólidos generados tras la reacción de oxidación y la neutralización del medio.
- Etapa de separación del agua residual y el lodo generado: etapa en la que se lleva a cabo la separación del agua residual, ya sea por decantación, por filtración, etc.

Factores que influyen en el proceso Fenton

pH

El pH de reacción es uno de los parámetros más críticos en la eficacia del proceso Fenton, ya que afecta a la especiación del ion hierro y a la descomposición del peróxido de hidrógeno. El rango de pH óptimo suele situarse entre 2 y 4 (López *et al.*, 2004; Deng, 2007; Primo *et al.*, 2008; Hermosilla *et al.*, 2009). Sin embargo, en la bibliografía se encuentran estudios en los que se consideran valores de pH adecuados de 6 (Wang *et al.*, 2000; Lau *et al.*, 2001).

A pH extremadamente bajos, la reacción entre el ion ferroso y el peróxido de hidrógeno es más lenta, produciendo menos radicales hidroxilo (Gallard *et al.*, 1998; Deng y Englehardt, 2006). A pH bajos, el consumo de radicales hidroxilo por parte de los protones es mayor (Tang y Huang, 1996). Por otro lado, Pignatello (1992) sugiere que un pH bajo puede inhibir la reacción entre el ion férrico y el peróxido de hidrógeno (Gogate y Pandit, 2004).

A pH superiores a 2,5 se observa un descenso drástico de las especies solubles de hierro, debido a la precipitación del mismo, formando hidróxidos y otros complejos con tendencia a polimerizar a pH entre 3,5 y 7. La baja disponibilidad en el medio de especies solubles de hierro conlleva una menor producción de radicales hidroxilo en su reacción con el peróxido de hidrógeno (Zhang *et al.*, 2005). Walling (1975) sugiere que la ausencia de protones puede inhibir la descomposición del peróxido de hidrógeno para reducir la producción de radicales hidroxilo. Por otro lado, en medios neutros y alcalinos el peróxido de hidrógeno se descompone a oxígeno y agua, sin generar radicales hidroxilo (Rivas *et al.*, 2003), y las especies “scavengers” como CO_3^{2-} e HCO_3^- son mayoritarias. Por otro lado, el potencial de oxidación de los radicales hidroxilo desciende con el aumento del pH de E_0 : 2,8 V a E_{14} : 1,95 V (Kim y Vogel pohl, 1998).

Habitualmente, el ajuste de pH se realiza inicialmente, antes de comenzar la reacción, pero algunos autores emplean control de pH durante todo el proceso (Primo *et al.*, 2008; Hermosilla *et al.*, 2009), debido a que la adición de las sales de hierro acidifican el medio. Goi *et al.* (2010) estudiaron el tratamiento de lixiviado bruto mediante el proceso Fenton sin llevar a cabo el ajuste inicial de pH, y observaron que la acidificación previa del medio puede evitarse si se emplean dosis más altas de H_2O_2 y tiempos de reacción más largos. Durante las 24 h de tratamiento Fenton, el pH disminuyó de 8,1 a 3,3, empleando 3 adiciones escalonadas de H_2O_2 y una relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ (3/1) mayor. Añadiendo tanto el H_2O_2 como el Fe^{2+} de forma escalonada, alcanzaron un pH de 2,75 tras 24 h de reacción.

Tiempo de reacción

Según Lin y Chang (2000), el tiempo para completar la reacción de oxidación depende, en gran medida, de la dosis de peróxido de hidrógeno empleada; por lo que el momento, durante la reacción de oxidación, en el que se ha consumido totalmente el peróxido de hidrógeno se puede considerar el punto de terminación de la reacción.

Como norma general, la eliminación de materia orgánica se produce rápidamente en los primeros minutos de la reacción, ralentizándose a lo largo del tiempo de reacción. Esto se debe, en gran medida, a la rápida oxidación de la materia orgánica fácilmente degradable (Umar *et al.*, 2010).

Por otro lado, la optimización del tiempo de reacción suele ser un factor clave cuando lo que se busca es un aumento de la biodegradabilidad, y no la mineralización total de la materia orgánica.

Dosis de reactivos Fenton

La eficacia del proceso Fenton y los costes de operación se ven influenciados, en gran medida, no sólo por las dosis de reactivos empleadas, sino por la relación másica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ presente en el medio. El exceso o la falta de cualquiera de los dos reactivos supone la aparición de reacciones secundarias en las que se consumen los radicales hidroxilo presentes en el medio (López *et al.*, 2004), compitiendo con las reacciones radicalarias de la materia orgánica.

Como norma general, la eliminación de materia orgánica aumenta al aumentar las dosis de sales de hierro y de H_2O_2 empleados, hasta un punto tras el cual dosis mayores suponen un incremento despreciable del porcentaje de eliminación (Lin y Lo, 1997; Zhang *et al.*, 2005, 2006), o incluso pueden resultar perjudiciales para la eficacia del tratamiento. El exceso de sales de hierro contribuye a un aumento de la conductividad eléctrica y de sólidos disueltos totales en el efluente, así como a la generación de lodo Fenton extra obtenido tras la decantación (Gogate y Pandit, 2004). Un exceso de H_2O_2 puede producir la flotación del lodo Fenton, debido a la liberación del O_2 producido durante la descomposición del H_2O_2 (Kim *et al.*, 2001; Lau *et al.*, 2001). Por otro lado, un exceso de H_2O_2 conlleva un aumento en su porcentaje de descomposición (Deng y Englehardt, 2006; Lin y Lo, 1997; Rivas *et al.*, 2001). La velocidad de reacción inicial depende de la cantidad de catalizador (Fe^{2+}) disponible (Umar *et al.*, 2010).

La proporción $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ debe ser lo más baja posible para evitar la recombinación de los radicales hidroxilo y reducir el volumen final de lodo (Kim *et al.*, 1997). De acuerdo con los resultados mostrados en la bibliografía la proporción $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ óptima es muy variable, debido a la composición del lixiviado, a la carga orgánica presente y a su carácter recalcitrante, así como al método empleado en la determinación de las dosis óptimas (Deng y Englehardt, 2006).

Se suelen emplear 3 métodos para la optimización de las dosis de reactivos:

- La variación de la dosis de sales de hierro empleando una concentración de H_2O_2 elegida arbitrariamente, seguido de la optimización de la dosis de H_2O_2 empleando la dosis de sales de hierro óptima obtenida en los ensayos anteriores (Wang *et al.*, 2000; Lau *et al.*, 2001).
- La selección de la mejor combinación de dosis de H_2O_2 y Fe^{2+} , en base a los mejores resultados de eliminación de materia orgánica, a partir de varias combinaciones ensayadas (Pala y Erden, 2004).
- La optimización de la proporción $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, seguido de la variación de las dosis de sales de hierro y H_2O_2 empleando la proporción $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ óptima obtenida en los ensayos anteriores (López *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2005).

Zhang *et al.* (2005) observaron que la eliminación de DQO aumenta linealmente con el aumento de la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ hasta un valor de 1,5, obteniendo eliminaciones más bajas al aumentar la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ por encima de 2.

Teniendo en cuenta que el Fe^{2+} actúa como catalizador en el proceso Fenton, será el H_2O_2 el reactivo más crítico en la producción de radicales hidroxilo, observándose generalmente que para tratar aguas con alta carga orgánica es necesaria una mayor dosis de H_2O_2 (Deng y Englehardt, 2006).

Modo de adición de reactivos

Generalmente, el proceso Fenton se lleva a cabo en una sola etapa y en una única unidad o reactor, lo que puede causar la auto descomposición del peróxido de hidrógeno, y el consumo de radicales libres, debido a una alta concentración del mismo en el punto de inyección (Deng y Englehardt, 2006). Sin embargo, tanto su aplicación en varias etapas como la adición escalonada de los reactivos Fenton suponen una modificación del proceso en cuanto al modo de adición de los reactivos que, según la bibliografía, puede influir en la eficacia de eliminación de la materia orgánica. En el tratamiento en dos etapas se emplean diferentes dosis en dos unidades independientes, mientras que en la adición escalonada se emplean dosis constantes de los reactivos Fenton en una única unidad.

Existen discrepancias en la bibliografía en cuanto a los beneficios que pueden suponer este tipo de modificaciones sobre el modo de adición de los reactivos. Yoo *et al.* (2001), Zhang *et al.*, (2005) y Goi *et al.* (2010) observaron un aumento en la eliminación de DQO (en torno a un 10%) al emplear la adición escalonada de reactivos Fenton, y que dicha eliminación se veía mejorada al aumentar el número de adiciones, debido a las diferentes relaciones $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ según se adicione el peróxido de hidrógeno al principio o durante la reacción. Zhang *et al.* (2005) atribuyeron ese aumento de la eliminación de materia orgánica a la minimización de reacciones secundarias que no contribuyen a la reacción de oxidación. Empleando la adición simultánea de reactivos, se parte de concentraciones más altas al comienzo de la reacción, que van disminuyendo gradualmente a lo largo del proceso, teniendo lugar reacciones secundarias indeseables.

A altas dosis de H_2O_2 el consumo de radicales hidroxilo por parte del H_2O_2 , según la reacción [24], es alto, compitiendo con la reacción de la materia orgánica con los radicales hidroxilo descrita por la reacción [32]. Manteniendo la concentración de H_2O_2 , al llevar a cabo su adición escalonada, se reduce el consumo de radicales hidroxilo por parte del H_2O_2 y, por tanto, su competencia con la materia orgánica (Zhang *et al.*, 2005).

Por otro lado, la adición escalonada de los reactivos Fenton permite reducir el consumo de productos químicos, de acuerdo con Yoo *et al.* (2001), que afirmaron que los costes de los reactivos Fenton se podrían reducir hasta un 25%.

Sin embargo, Rivas *et al.* (2003) apenas observaron diferencias entre los resultados obtenidos empleando una, dos y hasta tres adiciones de reactivos tipo Fenton (Fenton-like) en el tratamiento del lixiviado. Wang *et al.* (2009) tampoco observaron grandes diferencias entre los resultados obtenidos empleando dos y tres adiciones de ambos reactivos Fenton, optando por la adición en dos etapas con 1,5 h de diferencia, obteniendo así un 11% más de eliminación de DQO. Desde el punto de vista de la aplicación del proceso Fenton como tratamiento previo a un tratamiento biológico, Goi *et al.* (2010) observaron que el uso de la adición escalonada puede afectar negativamente a la biodegradabilidad del lixiviado pretratado.

Gau y Chang (1996) emplearon el proceso Fenton en 2 etapas para tratar lixiviado pretratado biológicamente, observando que la segunda etapa contribuyó a la eliminación de DQO empleando dosis mayores de reactivos que en la primera etapa, probablemente debido al carácter recalcitrante de la materia orgánica presente en el lixiviado tras la primera etapa de tratamiento.

DQO inicial

La eficacia de eliminación de DQO depende, en gran medida, de la DQO inicial presente en el lixiviado. Zhang *et al.* (2005) observaron mayores velocidades de eliminación de DQO cuanto mayor era la DQO inicial, empleando las mismas dosis de reactivos Fenton. Manteniendo constante las dosis de H₂O₂ y Fe²⁺, observaron que los porcentajes de eliminación de DQO disminuían progresivamente (desde un 61,3% hasta un 37,5%) al aumentar la concentración de DQO inicial (desde 1000 hasta 3000 mg/L), mientras que la cantidad de DQO eliminada fue incrementándose (desde 613 hasta 1124 mg/L). Esto supone que, aunque el porcentaje de eliminación es mayor cuando la DQO inicial es baja, la cantidad de DQO eliminada es mayor a concentraciones de DQO iniciales más altas.

Temperatura

La temperatura es uno de los factores más importantes que influyen sobre la velocidad de las reacciones de oxidación catalítica (Zhang *et al.*, 2005). Aunque tiene un efecto positivo sobre la eficacia del proceso Fenton, la mejora observada en la eliminación de materia orgánica debida a la temperatura es relativamente pequeña, comparada con otros factores anteriormente comentados (Umar *et al.*, 2010).

El rango entre 20 y 30°C de temperatura abarca los valores empleados habitualmente, y con mejores resultados en cuanto a eficacia.

Temperaturas por debajo de los 18,3°C supone unas cinéticas iniciales más lentas (Deng y Englehardt, 2006), afectando a la velocidad de reacción y al proceso de eliminación en sí. Por otro lado, la aplicación de altas temperaturas puede afectar negativamente a la descomposición del peróxido de hidrógeno, lo que contrarresta el aumento de eliminación de DQO (Deng y Englehardt, 2006). Además, temperaturas por encima de los 50°C pueden afectar negativamente a la eliminación de DQO, debido a la desestabilización de los flóculos formados en la etapa de coagulación.

Hermosilla *et al.* (2009) no observaron una mejora significativa en la eliminación de DQO con el aumento de temperatura de 25 a 45°C. Entre otros autores que estudiaron el efecto de la temperatura, Zhang *et al.* (2005) obtuvieron un aumento en el porcentaje de eliminación de DQO en torno a un 10%, entre los resultados obtenidos al llevar a cabo la reacción a 13 y a 37°C.

Recirculación del lodo generado

La recirculación del lodo generado en el proceso Fenton a una etapa de coagulación previa a dicho proceso, como pretratamiento, aumenta la eliminación de DQO y la velocidad de decantación del lodo, y reduce el consumo de coagulante y la producción de lodo.

Yoo *et al.* (2001) llevaron a cabo estudios tanto a escala de laboratorio como a escala piloto para evaluar el efecto de la recirculación del lodo Fenton. Observaron que la recirculación del lodo generado durante la reacción Fenton no supuso una carga adicional de DQO a la etapa previa de coagulación, y que el uso del lodo Fenton como coagulante en dicha etapa previa podría aumentar la eficacia de eliminación de DQO y reducir el volumen final de lodo y el consumo de coagulante hasta un 50 % (Deng y Englehardt, 2006; Umar *et al.*, 2010).

Optimización de las condiciones operacionales

Inicialmente, debe llevarse a cabo la optimización de las condiciones operacionales, considerando los mejores resultados en cuanto a la eficacia del proceso.

Si el proceso Fenton va a ser empleado como un único tratamiento o como post-tratamiento, habrá que optimizar los parámetros operaciones considerando los mejores resultados en cuanto a la eliminación de la materia orgánica. Sin embargo, si se va a aplicar como tratamiento previo a un tratamiento biológico posterior, se deberá evaluar principalmente el aumento de biodegradabilidad, en función de la relación DBO/DQO, y segundo lugar la eliminación de DQO.

Ventajas e inconvenientes del proceso Fenton

Algunas de las ventajas del proceso Fenton con respecto a otros AOP son:

- Se emplea una tecnología simple.
- La reacción tiene lugar a presión y temperatura ambiente.
- Bajos costes operacionales y requerimientos de energía.
- Los reactivos empleados son relativamente baratos, seguros y fáciles de almacenar y manipular, siguiendo unas medidas de seguridad sencillas.
- Se suelen emplear tiempos de reacción relativamente cortos.
- Como se trata de una catálisis homogénea, no hay limitaciones debidas a la transferencia de masa.

Entre las desventajas destacan:

- Un alto consumo de ácido para el ajuste de pH, que además puede acarrear problemas de corrosión.
- El consumo de una base para llevar a cabo la neutralización tras la reacción.
- Una gran producción de lodo que conlleva un gasto para su gestión como residuos.
- El catalizador, el ion ferroso, no puede ser retenido en el tanque de reacción por tratarse de una catálisis homogénea, por lo que es necesaria una separación posterior. Debido a la pérdida de catalizador, es necesario reponerlo en cada tratamiento. En recientes estudios se plantea la aplicación de una catálisis heterogénea en el proceso Fenton, para reducir el coste que supone la pérdida de catalizador y su posterior tratamiento (Bautista *et al.*, 2010).

Oxidación y coagulación durante el proceso Fenton

En el proceso Fenton tienen lugar, en mayor o menor medida, tanto la oxidación de la materia orgánica como su coagulación. En la reacción de oxidación intervienen los radicales hidroxilo junto a otros radicales que se hayan podido formar mediante las reacciones en cadena. La coagulación química está asociada a la formación de hidroxocomplejos de hierro con alto estado de oxidación. El grado de importancia de uno u otro proceso en el tratamiento depende principalmente de la relación molar H_2O_2/Fe^{2+} presente en el medio de reacción. La coagulación predomina a bajas relaciones H_2O_2/Fe^{2+} , mientras que la oxidación es predominante a relaciones molares más altas (Neyens y Baeyens, 2003; Primo *et al.*, 2008). Wang *et al.* (2000) y Lau *et al.* (2001) reportaron que la oxidación y la coagulación fueron

responsables de un 20 y un 80% respectivamente, con respecto a la eliminación total de DQO, en el tratamiento de un lixiviado estabilizado biológicamente mediante el proceso Fenton.

1.4. ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE LA MATERIA NITROGENADA

1.4.1. Proceso Sharon

El proceso Sharon (Single reactor system for High Ammonium Removal Over Nitrite) es un sistema de nitrificación parcial en el que se lleva a cabo la oxidación a nitrito de la mitad del amonio presente en el agua residual, bajo condiciones aerobias y por la acción de las bacterias amonio oxidantes, según la ecuación (Shalini y Joseph, 2012):



Para llevar a cabo la nitrificación parcial vía nitrito es necesario potenciar la proliferación de las bacterias amonio oxidantes (AOB) frente a las nitrito oxidantes (NOB), que son sus competidoras naturales. Para ello, se aplican determinadas condiciones que favorecen el desarrollo de las AOB, limitando o inhibiendo la actividad de las NOB.

El proceso Sharon se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa sin retención de lodo. Entre los reactores más empleados en el desarrollo del proceso Sharon destacan el CSTR (Completely Stirred Tank Reactor), y el SBR (Sequencing Batch Reactor). Debido al corto tiempo de retención (en torno a 1 día) y la alta temperatura de operación (en torno a 35°C), tiene lugar una selección poblacional, de tal forma que las bacterias nitrito oxidantes son lavadas del sistema, como se explica a continuación.

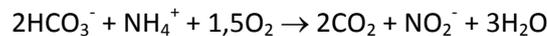
Los parámetros fundamentales en la operación del proceso Sharon son: el pH, la temperatura, el tiempo de retención hidráulica y el tiempo de retención de sólidos, el oxígeno disuelto y la proporción entre bicarbonato y amonio.

pH

El pH óptimo para la nitrificación se sitúa en torno a 7,0-8,0: para las AOB el pH óptimo se encuentra entre 7,9-8,2 y para las NOB, entre 7,2-7,6. Según los resultados de Claros *et al.* (2013) el rango óptimo de pH para las AOB se encuentra entre 7,4 y 7,8. A pH menores de 6,5, no tiene lugar la nitrificación (Hellinga *et al.*, 1999; van Dongen *et al.*, 2001a, 2001b).

La velocidad de crecimiento de las NOB a pH 7 es 8 veces mayor que a pH 8, a diferencia de las AOB, cuya velocidad de crecimiento apenas se ve afectada por las variaciones de pH (Hellinga *et al.*, 1998).

La oxidación de amonio a nitrito (descrito anteriormente) es un proceso ácido que puede ser parcialmente neutralizado por la presencia de bicarbonato en el agua a tratar, el cual presenta efectos tamponantes, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Aparte del efecto directo del pH sobre la actividad bacteriana de las AOB y las NOB, el pH también influye en el equilibrio de formación de amoníaco libre y de ácido nitroso libre, comentados más adelante.

Temperatura

Por debajo de los 40°C, la actividad bacteriana aumenta con el aumento de temperatura. Sin embargo, por encima de los 40°C, dicha actividad disminuye rápidamente debido a la pérdida de la actividad enzimática. Grunditz *et al.* (2001), estudiando cultivos puros, observaron la máxima actividad de las *Nitrosomonas* (AOB) a 35°C, y la de las *Nitrobacter* (NOB) a 38°C. Hellinga *et al.* (1998) llevaron a cabo la nitrificación vía nitrito aplicando temperaturas superiores a los 35°C.

Como se muestra en la Figura 1.4 el efecto de la temperatura sobre la velocidad de crecimiento de las AOB y las NOB es diferente. A temperaturas superiores a los 15°C las AOB crecen más rápidamente que las NOB, sólo superándolas a temperaturas por encima de los 25°C (Paredes *et al.*, 2007; van Dongen *et al.*, 2001b). Sacando partido de esta diferencia, en el proceso Sharon se aplican temperaturas que favorezcan el desarrollo de las AOB frente a las NOB. Los reactores Sharon operan a temperaturas en torno a 35°C, temperatura a la cual la velocidad de crecimiento (μ_{max}) de las bacterias nitrito oxidantes es aproximadamente 2 veces menor que la de las amonio oxidantes (0,5 y 1 d⁻¹). Esto supone una mayor proliferación de las AOB frente a la población de NOB. De este modo, la operación del reactor a 35°C y la aplicación de tiempos de retención hidráulica cortos conllevan el lavado de la biomasa nitrito

oxidante fuera del reactor. Así, la alta velocidad de crecimiento de las AOB contribuye a la estabilidad del proceso Sharon (Shalini y Joseph, 2012).

Aparte de estos efectos sobre el crecimiento celular de las bacterias amonio y nitrito oxidantes, la temperatura también influye en el equilibrio de formación de amoníaco libre y de ácido nitroso libre, como se comenta más adelante.

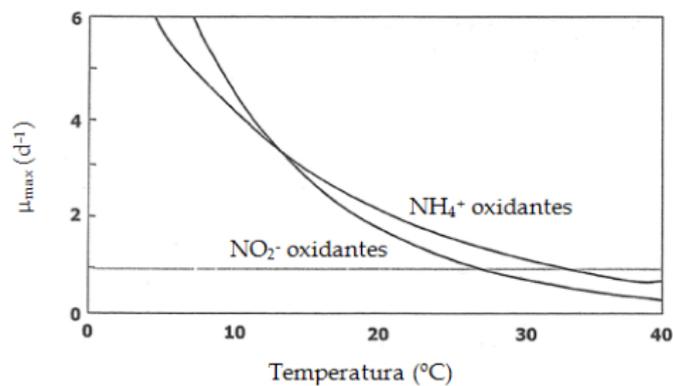


Figura 1.4 Efecto de la temperatura en la máxima velocidad de crecimiento de las bacterias amonio y nitrito oxidantes. (van Dongen *et al.*, 2001a)

Tiempo de retención hidráulica

Como se comentaba anteriormente, la operación a 35°C favorece la proliferación de las AOB frente a las NOB y la aplicación de tiempos de retención hidráulica (TRH) cortos supone el lavado selectivo de las NOB fuera del reactor. El TRH debe ser mayor que la velocidad de crecimiento de las NOB, pero menor que la de las AOB.

Generalmente, el proceso Sharon se lleva a cabo en reactores de mezcla completa sin retención de lodo, lo que supone que el TRH es igual al tiempo de retención de sólidos (TRS) (van Dongen *et al.*, 2001b). Por ello, la concentración en el efluente es independiente de la concentración en el influente, y depende únicamente de la velocidad de crecimiento de las bacterias implicadas (1/TRS) (van Dongen *et al.*, 2001b).

De acuerdo con la bibliografía, el TRH óptimo es de 1-1,54 d (Paredes *et al.*, 2008; Shalini *et al.*, 2012), considerándose aceptables TRS entre 1 y 2,5 d a partir de las experiencias en las EDAR de Utrecht y Rotterdam (Zhang *et al.*, 2008; van Kempen *et al.*, 2001).

Oxígeno disuelto

En cuanto al oxígeno disuelto (OD), la afinidad de AOB y NOB también es diferente. La constante de saturación media (K_s) para las AOB (0,3 mg/L) es menor que para las NOB (1,1 mg/L), lo que supone que las AOB superan a las NOB en condiciones de limitación de OD

(Zhang *et al.*, 2008) al verse más limitado el crecimiento de las NOB que el de las AOB. La operación del sistema con limitación de OD también supone la acumulación de nitrito (Paredes *et al.*, 2007; Peng y Zhu, 2006), aunque no exista consenso en la bibliografía en cuanto a los valores críticos de OD.

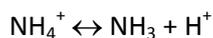
Proporción bicarbonato:amonio

El bicarbonato es la clave para controlar la relación molar amonio:nitrito en el efluente (Ganigué *et al.*, 2009). Un bajo contenido de alcalinidad puede causar un descenso del pH tal que suponga el cese de la nitrificación. Por tanto, si se controla la proporción bicarbonato:amonio, es posible controlar la concentración de nitrito en el efluente.

Como se mostró anteriormente en el apartado del pH, la oxidación de amonio a nitrito requiere de 2 moles de bicarbonato por cada mol de amonio. Para la oxidación parcial, es necesario 1 mol por cada mol de amonio (Zhang *et al.*, 2008; van Dongen *et al.*, 2001). Por tanto, una relación molar 1:1 de amonio y bicarbonato produce una conversión aproximada de un 50% del amonio a nitrito (Paredes *et al.*, 2007), obteniéndose un efluente apropiado para su tratamiento en un reactor de oxidación anaerobia de amonio.

Los resultados de simulación de Ganigué *et al.* (2012) demostraron que los parámetros que gobiernan la nitrificación parcial en un SBR son: la composición del agua residual, la relación molar N-NH₃: Cl (1:1) en el influente y la velocidad de carga nitrogenada.

Así, manteniendo la relación HCO₃⁻:NH₄⁺ en 1:1 para llevar a cabo la conversión del 50% de amonio, se consume casi todo el HCO₃⁻, lo que supone un descenso de pH en el medio. Si el pH alcanza valores <6,5, se detiene la oxidación de amonio, al desplazarse el equilibrio NH₄⁺/NH₃ hacia el amonio, siendo el amoníaco el sustrato de la reacción de oxidación.



Amoníaco libre y ácido nitroso libre, inhibidores de la nitrificación

Aparte del pH y la temperatura, ya comentados anteriormente, existen otros factores que afectan a la nitrificación y, por tanto, al proceso Sharon, que están interrelacionados con los anteriores: el amoníaco libre (AL) y el ácido nitroso libre (ANL).

Las AOB tienen baja afinidad por el amonio y el ANL ya que, en realidad, su sustrato es el amoníaco. Pueden tolerar altas concentraciones de nitrito, mayores de 0,5 g N-NO₂⁻/L a pH 7. Sin embargo, el ANL ejerce efectos inhibitorios sobre su actividad.

El valor del pH condiciona la concentración de las formas no ionizadas de los compuestos nitrogenados. El AL y el ANL son los inhibidores de la nitrificación más estudiados, afectando tanto a las AOB como a las NOB, siendo más sensibles al AL las NOB.

Una acumulación de AL de 150 mg N/L inhibe a ambas poblaciones. Pero si la concentración es del orden de 1,0-7,0 mg/L, esta inhibición sólo afecta a las NOB, acumulándose el nitrito en el medio. Por ello, con valores de pH en torno a 8, característicos de los lixiviados de vertedero, la concentración de NH_3 aumenta, favoreciendo el desarrollo de las AOB y la inhibición de las NOB.

van Hulle *et al.* (2007) obtuvieron un coeficiente de inhibición de ácido nitroso de 2,04 mg N- HNO_2 /L independiente del pH y la temperatura. Si la constante de inhibición supera los 2,8 mg N- HNO_2 /L, se produce la inhibición de ambos grupos bacterianos (Shalini y Joseph, 2012).

Claros *et al.* (2013) estudiaron el efecto del pH y de la concentración de ácido nitroso libre sobre la actividad de los AOB presentes en un reactor de nitrificación parcial a escala de laboratorio. Para ello, realizaron ensayos en *batch* con biomasa del reactor de estudio. Los resultados mostraron que el ANL inhibe la actividad de las AOB, obtuvieron una función de inhibición no competitiva, y determinaron una constante de inhibición media de 1,32 mg N- HNO_2 /L. También observaron que el efecto del pH sobre la inhibición del proceso fue mayor a altos valores de pH que a bajos pH, por lo que propusieron una función de inhibición asimétrica para representar el efecto del pH.

En la Figura 1.5 a) y b) se delimitan las zonas de inhibición total y parcial de *Nitrosomonas* y *Nitrobacter* por AL y ANL, acotándose en la Figura 1.5 c) la zona óptima de operación conjunta para ambos microorganismos. Como se puede observar, el aumento de pH provoca el desplazamiento hacia zonas de inhibición por AL, mientras los bajos valores de pH provocan un desplazamiento hacia las zonas de inhibición por ANL.

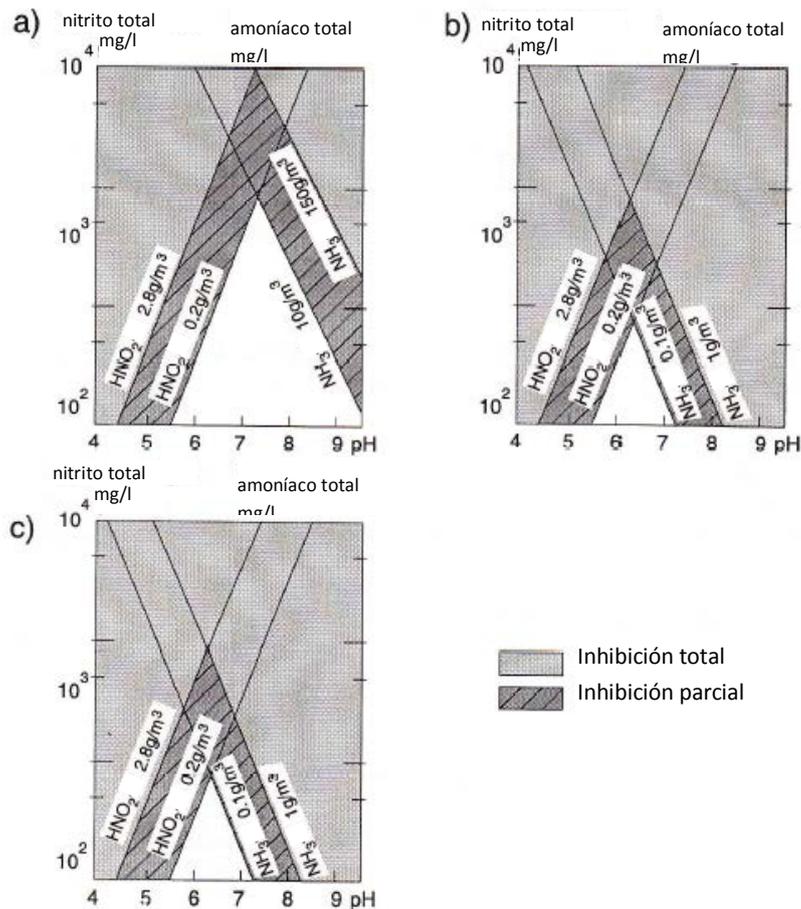


Figura 1.5 Inhibición de *Nitrosomonas* a), *Nitrobacter* b) e inhibición conjunta de ambas bacterias c) por amonio y ácido nitroso libres. (Fuente: Henze *et al.*, 1997; Anthonisen *et al.*, 1976).

Hidroxilamina

La hidroxilamina a concentraciones en torno a 250 μM causa la inhibición de las NOB, inhibiendo también a la AOB a concentraciones superiores a los 2000 μM (Shalini y Joseph, 2012).

La nitrificación parcial en el tratamiento del lixiviado de vertedero

Ganigué *et al.* (2007, 2008) llevaron a cabo un estudio sobre la nitrificación vía nitrito del lixiviado en un SBR, aplicando velocidades de carga nitrogenada de 1-1,5 $\text{kg N/m}^3 \cdot \text{d}$, en el que obtuvieron una relación $\text{N-NH}_4^+/\text{N-NO}_2^-$ de 1,0-1,5 tras alcanzar una nitrificación parcial estable. Posteriormente, (Ganigué *et al.*, 2009) demostraron la viabilidad de un sistema vía nitrito en un SBR tratando lixiviado con concentraciones de hasta 5000 $\text{mg N-NH}_4^+/\text{L}$, empleando el sistema de alimentación escalonada y alternando condiciones anóxicas y aerobias, con el que obtuvieron un efluente con 1500-2000 $\text{mg N-NH}_4^+/\text{L}$ y 2000-3000 $\text{mg N-NO}_2^-/\text{L}$ y una relación molar nitrito/amonio cercana al 1,32 necesario para el proceso Anammox.

Liang y Liu (2007) estudiaron el proceso de nitrificación parcial a pequeña escala en un reactor de biopelícula fija para su aplicación en el tratamiento de lixiviados de vertedero. Aplicando cargas de amonio de 0,2 a 1,0 kg N/m³d, a 30±1°C de temperatura y una concentración de OD entre 0,8 y 2,3 mg/L, alcanzaron una nitrificación parcial estable con una eficacia mayor del 94%, una eliminación de amonio entre el 60 y el 74%, y una relación N-NO₂⁻/N-NH₄⁺ entre 1,0 y 1,4 en el efluente.

Spagni *et al.* (2008) y Spagni y Marsili-Libelli (2009) estudiaron la eliminación del nitrógeno de un lixiviado de vertedero, vía nitrito, en un SBR, obteniendo una nitrificación de un 98% y una eliminación de nitrógeno de un 95%. Debido a la baja biodegradabilidad de la materia orgánica presente en el lixiviado, obtuvieron una eliminación de DQO de apenas un 20-30%.

Yan y Hu (2009) observaron que, aunque la puesta en marcha de la nitrificación parcial requiere de un menor tiempo empleando un CSTR, el SBR proporcionó mejores resultados tratando lixiviado con una relación C/N menor de 0,34. Con TRH de 48 h, alcanzaron una acumulación de nitrito excelente con ambos reactores.

Sun *et al.* (2010) estudiaron el tratamiento de un lixiviado de vertedero en un sistema UASB-SBR, llevando a cabo simultáneamente la eliminación de la materia orgánica y del nitrógeno por nitrificación vía nitrito y su posterior desnitrificación.

Claros *et al.* (2011) operaron un reactor Sharon, durante más de un año, equipado con sensores de pH, de potencial redox (ORP), de conductividad eléctrica y de oxígeno disuelto midiendo en continuo, en el que se alternaban etapas aerobias y anóxicas. La desnitrificación vía nitrito se llevó a cabo por adición de metanol al comienzo de las etapas anóxicas. La monitorización del pH y el ORP les permitió identificar el final de la nitrificación tras consumir todo el amonio durante la fase aerobia, y el final de la desnitrificación en la anóxica, lo que permite optimizar el sistema. A partir de los perfiles de pH y de ORP pueden ajustarse parámetros como la duración de las etapas y la dosificación del metanol, entre otros. En un trabajo posterior, Claros *et al.* (2012) aplicaron un sistema de control del reactor Sharon en base a los resultados de la monitorización del pH y el ORP, observando las siguientes ventajas frente a la operación convencional: mejor calidad del efluente, disminuyendo la concentración de amonio de 12 a 2 mg N-NH₄⁺/L, un aumento de la eficacia de eliminación de nitrógeno de un 95 a un 98%, la reducción de la duración de los ciclos de 4 a 2,9 h y un ahorro en la dosificación de una fuente de carbono externa, de 2100 mg/DQO/L a 1332 mg DQO/L.

1.4.2. Proceso Anammox

El proceso Anammox (ANAerobic AMMONium OXidation) fue descubierto por Mulder y sus colaboradores en 1995 (Mulder *et al.*, 1995). Se trata de un proceso biológico empleado en el tratamiento de aguas residuales como alternativa a los sistemas convencionales de desnitrificación, en el cual se eliminan conjuntamente el amonio y el nitrito presentes en las mismas, mediante la oxidación del amonio en condiciones anaerobias. Esta reacción consiste en la conversión de amonio y nitrito a nitrógeno gas sin la adición de materia orgánica (Paredes *et al.*, 2007; van Dongen *et al.*, 2001b). Por tanto, se trata de un proceso autotrófico, ya que no requiere la adición de fuentes de carbono externas.

La conversión de amonio tiene lugar sin la presencia de fuentes de carbono orgánico, necesario para llevar a cabo la desnitrificación, empleando el HCO_3^- del medio como fuente de carbono. Según esta reacción (Strous *et al.*, 1998), el amonio y el nitrito reaccionan en la proporción 1:1,3.



El exceso de 0,3 moles de nitrito es oxidado a nitrato anaeróbicamente (Li *et al.*, 2009; van Dongen *et al.*, 2001b;), produciendo electrones para la fijación del CO_2 . (Chamchoi *et al.*, 2007; Strous *et al.*, 1998; van de Graaf *et al.*, 1996).

El proceso Anammox tiene lugar en condiciones anóxicas, empleando al amonio como dador de electrones, (Chen *et al.*, 2009) y diferentes aceptores de electrones, como el nitrito, el nitrato, el ion Fe^{3+} , el sulfato y el bicarbonato (Strous *et al.*, 2002), prefiriendo habitualmente al nitrito. Recientes investigaciones revelaron que no todas las bacterias Anammox son quimiolitotróficas estrictas, ya que son capaces de usar como dadores de electrones, además de al amonio, al ion Fe^{2+} y a una variedad de compuestos orgánicos como el formiato, el acetato, el propionato, y las metilaminas (Jetten *et al.*, 2009; Kartal *et al.*, 2007), oxidándolos a CO_2 (Nozhevnikova *et al.*, 2012; Bagchi *et al.*, 2012; Güven *et al.*, 2005). De hecho, la especie *Ca. Anammoxoglobus propionicus* es capaz de crecer en un medio con propionato (Kartal *et al.*, 2007). También se ha observado que algunas bacterias Anammox son capaces de reducir el nitrato del medio a nitrito en presencia de materia orgánica, para llevar a cabo posteriormente la reacción Anammox (Güven *et al.*, 2005; Nozhevnikova *et al.*, 2012). Además, el NO_2^- no actúa únicamente como aceptor de electrones para la oxidación del amonio, sino también como dador de electrones para la reducción del CO_2 (Bagchi *et al.*, 2012).

Se han encontrado bacterias Anammox no sólo en ecosistemas antropogénicos (en plantas de tratamiento de aguas residuales), sino en diferentes hábitats naturales: en

sedimentos marinos, en zonas anaerobias del Mar Negro, en el límite entre las zonas aerobia y anaerobia, en aguas costeras continentales, incluso en ecosistemas de agua dulce, como en el estuario del río Támesis o en zonas de descarga en el río Moscú de aguas residuales tratadas (Shalini y Joseph, 2012). Se conocen hasta el momento 5 géneros de bacterias Anammox y 9 especies (ver Tabla 1.8):

Tabla 1.8 Bacterias Anammox descritas en la bibliografía. Consideradas hasta el momento “*Candidatus*”.

Género	Especie
<i>Brocadia</i>	<i>Brocadia anammoxidans</i>
	<i>Brocadia fulgida</i>
<i>Kuenenia</i>	<i>Kuenenia stuttgartiensis</i>
	<i>Scalindua brodae</i>
<i>Scalindua</i>	<i>Scalindua wagneri</i>
	<i>Scalindua sorokinii</i>
	<i>Scalindua arabica</i>
<i>Jettenia</i>	<i>Jettenia asiatica</i>
<i>Anammoxoglobus</i>	<i>Anammoxoglobus propionicus</i>

La velocidad de crecimiento de las bacterias Anammox es lenta, con tiempos de duplicación entre 10 y 30 días (Chamchoi *et al.*, 2007). Según Strous *et al.* (1998), el tiempo de duplicación es de 11 días, lo que supone una baja producción de lodo: 0,13 g peso seco/g N-NH₃ oxidado (0,11 g SSV/N-NH₄⁺ según van Dongen *et al.*, 2001b), y una puesta en marcha larga. Por ello, se deben emplear reactores que cuenten con una retención de biomasa eficiente. Entre los reactores en los que se ha detectado la presencia o la actividad de las bacterias Anammox, se encuentran: CSTR, SBR, UASB, lecho fluidizado, lecho empaquetado, contactores biológicos, etc. Los reactores basados en biomasa adherida son buenas alternativas para asegurar la retención de la biomasa Anammox. En cuanto al SBR y el UASB, está demostrado que el SBR soporta mejor las sobrecargas hidráulicas que el UASB, pero es más sensible a las sobrecargas de concentración de sustrato que éste (Jin *et al.*, 2008).

Las bacterias Anammox son menos competitivas que otras poblaciones bacterianas, como las heterótrofas o las desnitrificantes. Sin embargo, hay estudios que defienden la viabilidad de la coexistencia en un mismo reactor de bacterias Anammox y desnitrificantes, bajo las condiciones apropiadas (Kumar y Lin, 2010; Wang *et al.*, 2010; Chamchoi *et al.*, 2008).

Wang *et al.* (2010) observaron la eliminación simultánea de la materia orgánica y del amonio presente en el lixiviado, mediante nitrificación parcial, desnitrificación y Anammox.

Este fenómeno tuvo lugar en 2 tanques de aireación con un TRS de 12 a 18 d, y 0,3 mg/L de OD, facilitando la coexistencia de las bacterias Anammox y las desnitrificantes.

Entre los factores que afectan al proceso Anammox se encuentran: el pH, la temperatura, la relación C/N y el TRH.

pH

En el rango de pH de 6,7-8,5 se alcanza una buena actividad Anammox. Según Tang *et al.* (2009) a pH 8,5 se observa actividad bacteriana, mientras que el aumento a un pH de 9 supuso un descenso de la actividad Anammox del 80% con respecto a la observada a pH 8. Egli *et al.* (2001) observaron actividad Anammox únicamente a pH entre 6,5-9, con un valor óptimo de pH de 8.

Temperatura

Según la bibliografía, la temperatura apropiada para llevar a cabo el proceso Anammox se encuentra entre los 20 y los 43°C, aunque la mayoría de los autores trabajan a 30-37°C. Sin embargo, la temperatura óptima de crecimiento de las bacterias Anammox procedentes de ecosistemas a baja temperatura se encuentra entre los 6 y los 15°C (Nozhevnikova *et al.*, 2012).

Relación C/N

El proceso Anammox es apropiado para el tratamiento de aguas residuales que presenten una relación C/N baja, como es el caso de los lixiviados. Si la relación C/N es superior a 1, las bacterias Anammox no son capaces de competir con las bacterias desnitrificantes heterótrofas (Kumar y Lin, 2010).

Tiempo de retención hidráulica

El TRH óptimo para el proceso Anammox es de 1 día (Zhang y Zhou, 2006).

Oxígeno disuelto

El oxígeno puede inhibir el proceso reversiblemente a concentraciones de apenas un 0,5% según van Dongen *et al.* (2001b), o 0,06 mg/L de acuerdo con Paredes *et al.* (2007).

Materia orgánica

Algunos autores observaron que concentraciones de materia orgánica superiores a los 300 mg/L de DQO inactivaron las comunidades Anammox (Chamchoi *et al.*, 2008; Molinuevo *et al.*, 2009).

El acetato y el propionato pueden ser usados oxidados a CO₂ por las bacterias Anammox para la reducción del nitrito (Güven *et al.*, 2005; Kartal *et al.*, 2004), pero concentraciones de 50 mM de acetato provocaron un 70% de inhibición del proceso (Dapena-Mora *et al.*, 2004).

El metanol y el etanol inhiben la actividad Anammox a concentraciones inferiores a 1 mM (Kartal *et al.*, 2004). En particular, el metanol inhibe completa e irreversiblemente la actividad Anammox a concentraciones tan bajas como 0,5 mM (Güven *et al.*, 2005).

Otros inhibidores

El acetileno (van de Graaf *et al.*, 1996), el fosfato (van de Graaf *et al.*, 1996) y el sulfuro son dos inhibidores habituales del proceso Anammox (Jin *et al.*, 2012). Concentraciones de fosfato superiores a 180 mg/L inhiben la actividad Anammox (Shalini y Joseph, 2012), al igual que concentraciones de sulfuro superiores a 1 mM (Dapena-Mora *et al.*, 2004).

Concentraciones de los sustratos

Strous *et al.* (1999) no observaron inhibición por amonio hasta concentraciones de hasta 1 g N/L. Sin embargo, otros autores han observado inhibición a concentraciones más bajas (Jin *et al.*, 2012).

Strous (2000) expuso la biomasa Anammox a altas concentraciones de amonio y nitrito en un SBR durante una semana, sin observar efectos negativos en su actividad. Sin embargo, observó una pérdida de actividad a concentraciones de nitrito de 98 mg N-NO₂⁻/L. Además, manteniendo concentraciones mayores de 70 mg N-NO₂⁻/L durante 12 h, la actividad de su cultivo (*Brocadia anammoxidans*) cesó (Dapena, 2007).

Según Strous *et al.* (1999a, 1999b), las constantes de afinidad para los sustratos amonio y nitrito para las bacterias Anammox son menores de 0,1 mg N/L.

La inhibición por nitrito puede ser reducida por la adición de cantidades traza de intermedios de la reacción Anammox, como la hidracina (>1,4 mg N/L) o la hidroxilamina (>0,7 mg N/L) (Strous *et al.*, 1999a, b).

1.4.3. Ventajas del sistema Sharon/Anammox frente a los sistemas convencionales

Entre las ventajas del sistema Sharon/Anammox frente a los sistemas convencionales de nitrificación/desnitrificación, destacan:

- El ahorro energético operacional. Las necesidades de aireación se ven reducidas al llevar a cabo la nitrificación vía nitrito, lo que supone un 25% de ahorro de energía destinada a la aireación (Shalini y Joseph, 2012); la oxidación de amonio a nitrito requiere del 75% restante. Como en el proceso Sharon sólo se lleva a cabo la nitrificación vía nitrito de un 50% del amonio, ese ahorro energético se ve incrementado aún más.
- Menor producción de lodo en el reactor Sharon, en torno a un 30% menos.
- Desde el punto de vista medioambiental, la nitrificación vía nitrito conlleva menores emisiones de CO₂ a la atmósfera, en torno a un 20% menos (Shalini y Joseph, 2012).
- El lento crecimiento de las bacterias Anammox supone una baja producción de lodo, lo que reduce los gastos de su gestión como residuos.
- El proceso Anammox no requiere de una fuente externa de carbono para llevar a cabo la reducción del nitrito a N₂ gas, como suele suceder en la desnitrificación de efluentes con baja carga de materia orgánica o de naturaleza recalcitrante.
- El reactor Sharon es un reactor muy sencillo, sin sistema de retención de lodos que no requiere de una gran inversión inicial.

1.4.4. Desventajas del sistema Sharon/Anammox frente a los sistemas convencionales

- El control de las variables operacionales que favorecen la nitrificación parcial y la acumulación de nitrito puede resultar difícil a escala industrial.
- El enriquecimiento del lodo en bacterias Anammox supone una larga puesta en marcha.
- Debido a la baja producción de lodo en el reactor Anammox, puede resultar difícil su recuperación tras un shock debido a una sobrecarga o a los efectos de un inhibidor.

1.4.5. Aplicación del sistema Sharon/Anammox

van Kempen *et al.* (2001) estudiaron la eficacia del proceso Sharon con nitrificación/desnitrificación vía nitrito en la EDAR de Utrecht (Holanda), en la que se trataron aguas de rechazo de la línea de fangos con una carga de N media de 408 kg N/día y una

concentración de NH_4^+ en el influente de 400-750 mg N/L, alcanzándose valores de NH_4^+ en el efluente menor de 5 mg N/L. van Dongen *et al.* (2001), por otra parte, estudiaron el proceso combinado Sharon-Anammox con agua recirculada de la línea de tratamiento de fangos de la EDAR Rotterdam-Dokhaven. La concentración de NH_4^+ en el influente de entrada del reactor Sharon fue de 1,17 g/L, observándose una conversión del 49% de NH_4^+ a NO_2^- . Posteriormente, se alimentó el reactor Anammox con el efluente del reactor Sharon, con concentraciones en torno a 550 mg/L de NH_4^+ y 600 mg/L de NO_2^- , observándose conversiones de NH_4^+ y NO_2^- de 0,35 y 0,36 g N/L·d respectivamente, siendo cero la concentración de NO_2^- en el efluente final.

Fux y Siegrist (2004) realizaron una estimación económica en la que se comparaban los gastos que supone la eliminación de nitrógeno con nitrificación/desnitrificación y con nitrificación parcial/Anammox. Factores como el mantenimiento y las reparaciones se estimaron por la misma cuantía, mientras que parámetros como el tratamiento de residuos, el coste energético y el coste de reactivos, resultaron más baratos en el segundo caso. De este modo, el coste total de operación supuso un 2,50 €/kg $\text{N}_{\text{eliminado}}$ para el sistema de nitrificación parcial/Anammox frente a valores de 3,05-4,1 €/kg $\text{N}_{\text{eliminado}}$ para el sistema nitrificación/desnitrificación, considerando 100.000 habitantes-equivalente, 150 m³/d de agua a tratar con una concentración de amonio de 1 g N- NH_4^+ /m³.

Thuan *et al.* (2004) llevaron a cabo el cultivo y el enriquecimiento de bacterias Anammox en un reactor tipo UASB, a partir de lodo procedente de un digester anaerobio de una industria cervecera. Observaron actividad Anammox tras 200 días de operación, alimentando el reactor con un medio sintético con amonio y nitrito en bajas concentraciones (50 mg N- NH_4^+ /L y 50-150 mg N- NO_2^- /L). Los microorganismos implicados en la reacción Anammox fueron identificados por técnicas de hibridación fluorescente *in situ* (FISH) como *Brocadia Anammoxidans* y *Kuenenia Stuttgartiensis*.

Liang y Liu (2008) estudiaron el proceso de nitrificación parcial a pequeña escala en un reactor de biopelícula fija para su aplicación en el tratamiento de lixiviados de vertedero. Aplicando cargas de amonio de 0,2 a 1,2 kg N/m³·d, a 30±1°C de temperatura y una concentración de OD entre 0,8 y 2,3 mg/L, alcanzaron una nitrificación parcial estable con una eficacia mayor del 94%, una eliminación de amonio entre el 60 y el 74%, y una relación N- NO_2^- /N- NH_4^+ entre 1,0 y 1,3 en el efluente. El efluente obtenido lo emplearon como alimentación de un reactor Anammox. Se empleó para ello un reactor de biopelícula fija, a 30°C y con una velocidad de carga de amonio entre 0,06 y 0,11 kg/m³·d, obteniéndose porcentajes de eliminación de en torno a un 60 y un 64% de N- NH_4^+ y N- NO_2^- , respectivamente. Liang y Liu (2008) atribuyeron la baja eliminación de nitrógeno a la inhibición ejercida por la alta concentración de N- NO_2^- en el influente, de hasta 1011 mg N/L.

1.5. TRATAMIENTOS COMBINADOS PARA LA DEPURACIÓN DE LIXIVIADOS

En la bibliografía se pueden encontrar muchos ejemplos de sistemas de tratamiento de aguas residuales, y concretamente de lixiviados de vertedero, que combinan no sólo procesos de oxidación y procesos biológicos, sino también procesos físico-químicos como coagulación-floculación, “*air stripping*” o precipitación, entre otros. A continuación se citan algunos de estos ejemplos de sistemas combinados para la depuración del lixiviado, empleando diferentes configuraciones en las líneas de tratamiento.

Ilies y Mavinic (2001) estudiaron el tratamiento de lixiviados de vertedero en fase metanogénica, empleando un sistema pre- y post- desnitrificante en el que se alternan unidades anóxicas y aerobias. Estos lixiviados se caracterizan por un alto contenido en amonio y baja concentración de materia orgánica. Con este sistema degradaron por completo cargas de hasta 2200 mg/L de N-NH_4^+ y un 90% de N-NO_x^- , añadiendo metanol como fuente de carbono para la desnitrificación.

Tatsi *et al.* (2003) estudiaron el tratamiento de lixiviados frescos y estabilizados parcialmente con procesos de coagulación-floculación. Alcanzaron eliminaciones de DQO de hasta un 80% en el tratamiento de lixiviados estabilizados parcialmente con concentraciones iniciales de DQO entre 700 y 15000 mg/L, empleando 2 g/L de cloruro férrico a pH 10. Sin embargo, la máxima eliminación de DQO obtenida en el tratamiento de lixiviados frescos con concentraciones iniciales de 100000 mg/L, no superó el 38%, empleando 1,5 g/L de sulfato de aluminio.

Kargi y Pamukoglu (2004) usaron también coagulación-floculación con caliza, seguido de *air-stripping* de amonio como pretratamiento para lixiviados de vertedero. Al lixiviado pretratado, con concentraciones de 7000 mg DQO/L y 700 mg N-NH_4^+ /L y deficiente en fosfato,

se le añadió KH_2PO_4 según la relación DQO/N/P de 100/10/1,5. Posteriormente, se trató biológicamente en un tanque aireado donde se añadió un adsorbente (carbón activo o zeolita) en concentraciones de 0 a 5 g/L. Con carbón activo (5 g/L) se lograron eliminaciones de DQO del 87% y de 30% de N-NH_4^+ . Con 2 g/L de zeolita se logró una eliminación de DQO del 77% y con 5 g/L, una eliminación de N-NH_4^+ del 40% tras 30 horas de operación.

Uygun y Kargi (2004) llevaron a cabo un pretratamiento de lixiviados del vertedero de Harmandali en Cigli Izmir (Turquía) consistente en un proceso de coagulación-floculación con caliza seguido de *air-stripping* de amonio a pH 12. El lixiviado bruto contenía 10000 mg DQO/L, 1590 mg N-NH_4^+ /L y 90 mg P-PO_4^{3-} /L. El tratamiento mencionado redujo estas concentraciones a 5750 mg DQO/L, 185 mg N-NH_4^+ /L y 65 mg P-PO_4^{3-} /L. La eliminación de nutrientes del lixiviado pretratado se llevó a cabo con un reactor SBR que combina periodos anaerobios, anóxicos y aerobios, con lo que se logró una eliminación del 62%, 31% y 19% para DQO, N-NH_4^+ y P-PO_4^{3-} , respectivamente, con contenidos de 1400 mg DQO/L, 107mg N-NH_4^+ /L y 65 mg P-PO_4^{3-} /L. La adición de agua residual doméstica (1:1) al lixiviado pretratado mejoró estas eliminaciones, obteniéndose 64%, 23% y 26% de eliminación de DQO, N-NH_4^+ y P-PO_4^{3-} respectivamente. En presencia de carbón activado de concentración 1 g/L se obtuvieron eliminaciones de DQO, N-NH_4^+ y P-PO_4^{3-} del 75, 44 y 44%, respectivamente, siendo las concentraciones finales de DQO, N-NH_4^+ y P-PO_4^{3-} de 475, 60 y 38 mg/L tras 21 horas de operación.

Steensen (1997) investigó la purificación de lixiviado pretratado biológicamente mediante procesos de oxidación avanzados, como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, ozono y ozono/catalizador en lecho fijo. Los lixiviados estudiados poseían valores de DQO entre 350 y 1200 mg/L, $\text{DBO}_5 < 10$ mg/L y $\text{NH}_4^+ < 5$ mg N/L y NO_3^- entre 20 y 400 mg N/L. Alcanzó degradaciones de DQO en torno al 80% con un consumo de 3 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g DQO}$ en el sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Ese porcentaje de eliminación de DQO se observó también con dosis de 2 g $\text{O}_3/\text{g DQO}$ en el sistema de O_3 , y dosis de 1,5 g $\text{O}_3/\text{g DQO}$ en el sistema $\text{O}_3/\text{catalizador}$. Como post-tratamiento aplicó un sistema biológico a los dos procesos de ozono, y observó que se obtienen mayores valores de DBO_5/DQO (hasta 0,3) en el estudio realizado sólo con ozono y, por tanto, un mayor porcentaje de DQO degradada biológicamente posteriormente (hasta un 60%).

Baig y Liechti (2001) estudiaron el tratamiento con ozono para la eliminación de DQO biorefractaria, de lixiviado de vertedero con concentraciones de 1400 mg DQO/L y 170 mg DBO_5/L . El lixiviado fue tratado a escala industrial con un sistema de nitrificación-desnitrificación, seguido de precipitación con cal y FeCl_3 , y ozonación como tratamiento final con dosis de 600 mg O_3/L . Se alcanzó un 88% de eliminación global de DQO, una nitrificación completa y un 98% de desnitrificación.

Monje-Ramirez y Orta de Velásquez (2004) estudiaron el tratamiento de un lixiviado de la ciudad de México, alterado por la incorporación de agua salada freática de la zona, con concentraciones de 5000 mg DQO/L, DBO₅ de 20 mg/L y un contenido salino de un 30‰, muy similar al agua de mar 35‰. La coagulación con 2,4 g/L de sulfato férrico a pH 4-5 eliminó un 67% de DQO y un 96% del color. El 33% de la DQO del lixiviado coagulado se eliminó tras 120 minutos de ozonación con una dosis de 1,7 mg O₃/mg DQO. El sistema coagulación-ozonación permitió eliminar el 100% del color y el 78% de la DQO, aumentando la relación DBO₅/DQO de 0,006 a 0,015.

Silva *et al.* (2004) y Bila *et al.* (2005) evaluaron diferentes tratamientos para el lixiviado de un vertedero municipal de Río de Janeiro con 3465 mg DQO/L, 150 mg DBO₅/L, 775 mg N-NH₄/L y 820-1000 mg COT/L. En el estudio realizado por Silva, se sometió el lixiviado a coagulación-floculación a pH 4,5 con 700 mg/L de Al₂(SO₄)₃ y 3 mg/L de polielectrolito catiónico, eliminando el 70% del color y entre el 23-27% de la DQO. Una ozonación posterior permitió eliminar un 50% de la DQO y un 87% del color, con dosis de 3 mg O₃/mg DQO. La eliminación de nitrógeno se llevó a cabo mediante *air-stripping*, logrando concentraciones finales de NH₄⁺ menores de 5 mg N/L tras 96 horas de operación. La línea de tratamiento evaluada por Bila consistió en el proceso de coagulación-floculación con 650-700 mg Al₂(SO₄)₃/L y 3 mg/L de polielectrolito catiónico, seguido de ozono y un tratamiento biológico final. En el primer tratamiento se eliminaron un 40% de DQO y un 25% de COT_{soluble}. La ozonación aumentó la relación DBO₅/DQO de 0,05 a 0,3 pero no redujo la toxicidad del lixiviado, lo que supuso un bajo rendimiento del proceso biológico. Las eliminaciones del proceso global fueron de un 73% y un 63% de DQO y COT_{soluble}, respectivamente, aplicando dosis de ozono de 3 g/L.

Chrzanowska *et al.* (2005) estudió varias alternativas al tratamiento de dos lixiviados de vertedero con concentraciones de DQO de 474 y 1000 mg/L. Observó una eliminación del 90% de la DQO con un sistema de lodos activos en discontinuo, que sufrió inhibición a los pocos días. La fotodegradación redujo la DQO un 38% y el sistema H₂O₂/UV un 87%. Sin embargo, la combinación de fotodegradación-tratamiento biológico supuso un 98% de eficacia y un menor efecto inhibitorio sobre la actividad enzimática (de un 60% en el sistema biológico a un 20% con el fototratamiento previo).

Haapea *et al.* (2002) emplearon procesos de oxidación avanzada para el estudio del tratamiento de lixiviado de vertedero de una industria maderera. El lixiviado tiene una DQO entre 390 y 560 mg/L, COT entre 140 y 200 mg C/L y una DBO₇ entre 7 y 34 mg/L. En el estudio con ozono, la mayor eliminación de COT, un 40%, se obtuvo a pH 9 y empleando dosis desde 0,2 mg O₃/mg DQO. Empleando dosis de 0,5 mg O₃/mg DQO y pH 3 ó 10, la relación DBO/DQO aumentó 5 veces su valor y la eliminación de la DQO estuvo en torno al 50%. El proceso

H₂O₂/O₃ con dosis de 0,5 mg O₃/mg DQO y proporciones 1:4 y 3:2 produjo en torno a un 20% de eliminación de COT. Por último, estudiaron el tratamiento ozono-tratamiento aerobio, empleando un reactor de lecho fluidizado, un filtro de arena y otro filtro de arena con un 20% de cenizas residuales. La eliminación de la DBO fue más eficaz (casi del 100%) en los dos primeros sistemas, mientras en el filtro con cenizas se alcanzó una eliminación de COT entre 60-80%.

Timur y Öztürk (1999) estudiaron el tratamiento de lixiviados de un vertedero municipal en un reactor anaerobio SBR, con DQO entre 388 y 15900 mg/L, utilizando velocidades de carga entre 0,4 y 9,4 g DQO/L-d, obteniendo eficacias de eliminación de DQO en el rango 85-64% y un porcentaje de CH₄ generado entre el 58 y el 75%.

Calli *et al.* (2005) estudió el tratamiento del lixiviado de un vertedero de Estambul. El lixiviado de estudio tenía concentraciones entre 5850-47800 mg DQO/L, 3500-28500 mg DBO₅/L, 1380-3260 mg N-NH₄⁺/L y una relación DBO₅/DQO superior a 0,6. La eficacia del tratamiento anaerobio en un reactor UASB superó el 90% de DQO, ajustando el pH por debajo de 4,5 para evitar inhibiciones por amoníaco libre debidas a las altas concentraciones de amonio y con un TRH de 6,6 días. Eficacias superiores al 99% se observaron en una nitrificación posterior con control de pH realizado con NaHCO₃. A continuación, la desnitrificación se produjo eficazmente añadiendo acetato sódico como fuente de carbono externa. Realizaron estudios paralelos con *air stripping* a pH 11 y precipitación con estruvita como alternativa a la nitrificación del amonio presente en el efluente anaerobio, obteniendo eliminaciones de un 94 y un 98%, respectivamente. Sin embargo, estos resultados no son suficientes para alcanzar los requerimientos de vertido, considerándolos únicamente como posibles etapas de depuración tras el proceso de nitrificación/desnitrificación. Lau *et al.* (2001) evaluaron una alternativa, tratando el efluente anaerobio mediante el proceso Fenton con 200 mg H₂O₂/L y 300 mg Fe²⁺/L a pH 6, y obteniendo un efluente final medio de 447 mg DQO/L.

Posteriormente, Fang *et al.* (2005) realizaron nuevos estudios introduciendo la ozonación al final de la línea de tratamiento. Operando el reactor UASB con velocidades de carga de 1 a 2,4 g DQO/L-d, consiguieron entre un 66 y un 99% de eliminación de DQO, obteniendo efluentes con 1440-1910 mg DQO/L. El 92% de la DQO eliminada se transformó en CH₄ y el resto en biomasa. La ozonación del efluente UASB eliminó el 37% de la DQO, lo que supone el 93% de la DQO inicial. La oxidación del efluente UASB a pH 7 con el reactivo Fenton redujo la DQO en un 52%. El efluente del proceso Fenton tras ser tratado con O₃ obtuvo una eliminación del 78% de la DQO. De este modo, el 97% de la DQO del lixiviado bruto fue eliminado empleando el reactor UASB y el reactivo Fenton, la ozonación posterior aumentó ese porcentaje a un 99,3%, de modo que en el efluente final se obtuvieron 85 mg DQO/L y 10

mg DBO₅/L. Por otro lado, el tratamiento de lixiviado con 12900 mg DQO/L en un reactor UASB seguido de un proceso O₃/H₂O₂ conllevó eliminaciones de un 93% de DQO.

Wu *et al.* (2004) estudiaron la eficacia de procesos avanzados de oxidación basados en ozono, tales como O₃, O₃/H₂O₂ y O₃/UV en el tratamiento de lixiviado de vertedero. Inicialmente, el lixiviado bruto fue sometido a coagulación con una dosis óptima de 900 mg FeCl₃/L. Todos los tratamientos de oxidación estudiados lograron aumentar la relación DBO₅/DQO de 0,06 a 0,5 con dosis de ozono de 1,2 g/L. El sistema más efectivo para el aumento de la biodegradabilidad y la eliminación del color del lixiviado fue el sistema O₃/UV.

En menor medida, en la bibliografía sobre el tratamiento de lixiviados, se encuentran nuevas tecnologías minoritarias, como el empleo de ultrasonidos. Gonze *et al.* (2003) estudiaron el uso de ultrasonidos de alta frecuencia como post-tratamiento de la oxidación biológica de lixiviado viejo. La concentración de COT (Carbono Orgánico Total) tras el tratamiento biológico era de 217 mg/L y la biodegradabilidad muy baja (DBO/DQO=0). Alcanzaron eliminaciones de hasta un 70% del COT y aumentaron la relación DBO/DQO a 0,14.



2. MATERIALES Y MÉTODOS



*Haz lo que puedas, con lo que tengas, estés
donde estés.*

Theodore Roosevelt

2.1. TÉCNICAS ANALÍTICAS

En este capítulo se describen las técnicas analíticas empleadas durante la realización de este trabajo para la determinación de los diferentes parámetros de interés, así como los reactores y otros equipamientos empleados en los diferentes estudios.

En algunas de las técnicas analíticas se emplearon rectas de calibrado para la cuantificación, elaboradas a partir de patrones externos y empleando el método de mínimos cuadrados para el ajuste de los datos. Junto a la descripción de dichas analíticas se muestra una recta representativa de las rectas de calibrado empleadas durante todo el estudio.

2.1.1. Demanda química de oxígeno

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se define como la cantidad de oxígeno necesaria para la oxidación de la materia orgánica y otros compuestos oxidables por dicromato potásico contenidos en un volumen de muestra. La determinación de este parámetro se ha llevado a cabo utilizando un método semimicro (Soto *et al.*, 1989), simplificación del método descrito en “Standard Methods” (APHA, 1998).

Se hace la digestión de la muestra con una mezcla de dicromato potásico y ácido sulfúrico durante dos horas a 150°C, utilizando sulfato de plata como catalizador y sulfato de mercurio para eliminar posibles interferencias del ion cloruro. Tras la digestión, se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente y se valora el dicromato potásico en exceso con sulfato amónico ferroso, utilizando ferroína como indicador. Cada vez que se realiza un grupo de determinaciones, el sulfato amónico ferroso se normaliza con un patrón de dicromato potásico, debido a que su concentración varía con el tiempo. Todas las determinaciones se realizan por duplicado. Junto con las muestras, se analiza un blanco preparado con agua destilada según el mismo procedimiento seguido para las muestras.

La DQO soluble se determinó tras la filtración de las muestras con filtros de nylon de 0,45 µm mientras que la DQO total se llevó a cabo en muestras sin filtrar.

Debido a que la presencia de nitrito en la muestra supone un aumento en los valores de la DQO, en los estudios en los que se trabajó con altas concentraciones de nitrito, se aplicó la siguiente corrección, descrita en “Standard Methods” (APHA, 1998):

$$DQO_{corr} = DQO_{exp} - 1,1 \times [N - NO_2^-]$$

donde DQO_{exp} es el valor de DQO experimental de la muestra

$[N - NO_2^-]$ es la concentración de nitrógeno como nitrito presente en la muestra

DQO_{corr} es el valor de DQO obtenido tras la corrección

2.1.2. Carbono orgánico disuelto (COD)

El Carbono Orgánico Disuelto (COD) se define como la cantidad de carbono que forma parte de la materia orgánica disuelta en un volumen de muestra. La medición de este parámetro se ha llevado a cabo utilizando el método de combustión-infrarrojo descrito en “Standard Methods” (APHA, 1998), usando un equipo Shimadzu TOC-5050A con un muestreador automático Shimadzu ASI-5000A.

La muestra se filtra previamente a través de un filtro de nylon de 0,45 µm, y se inyecta una microporción en una cámara de reacción rellena de un catalizador oxidante (platino sobre alúmina) que se encuentra a 680°C. El agua se vaporiza y el carbono presente en la muestra se oxida a dióxido de carbono y agua. El dióxido de carbono obtenido de la oxidación del carbono orgánico e inorgánico es transportado mediante un gas portador (aire de alta pureza) y se mide por medio de un analizador infrarrojo no dispersivo. Una vez medido el carbono total (CT), es necesario medir el carbono inorgánico (CI), para calcular por diferencia el COD. El CI se mide inyectando la muestra en una cámara de reacción distinta donde el gas portador se hace borbotear en ácido fosfórico. Bajo estas condiciones, el carbono orgánico no se oxida y sólo se mide el CI en el analizador infrarrojo.

En la Figura 2.1, en la Figura 2.2 y en la Figura 2.3 se representan las rectas de calibrado de CT y CI para tres intervalos de concentración.

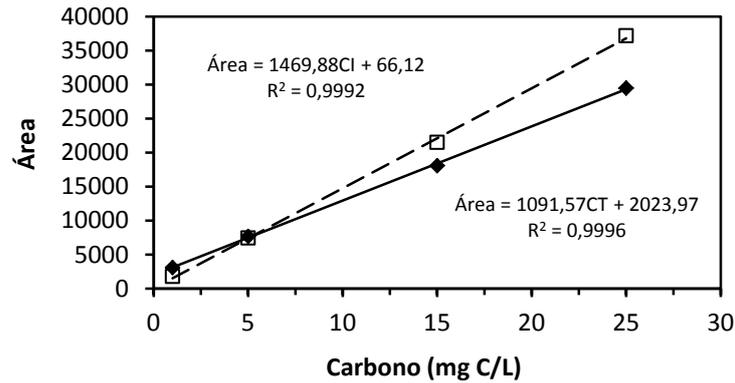


Figura 2.1 Calibrado de CT (◆) y CI (□) para el intervalo de 1 a 25 mg C/L.

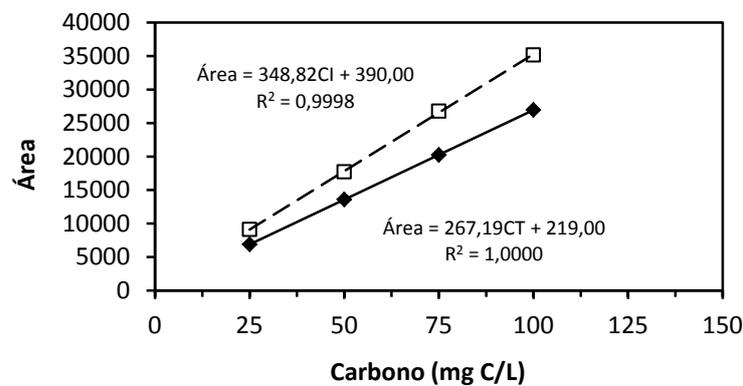


Figura 2.2 Calibrado de CT (◆) y CI (□) para el intervalo de 25 a 100 mg C/L.

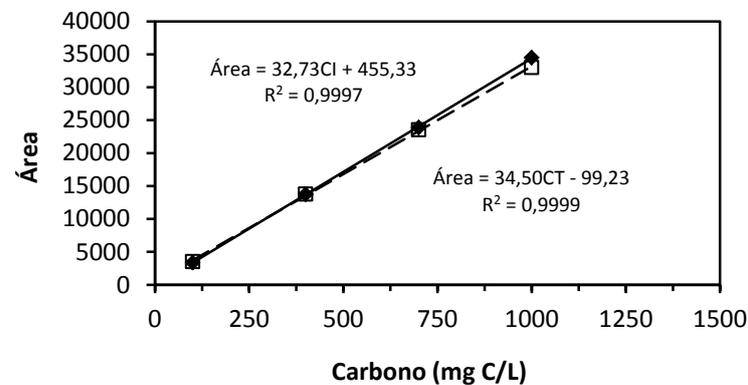


Figura 2.3 Calibrado de CT (◆) y CI (□) para el intervalo de 100 a 1000 mg C/L.

2.1.3. Demanda biológica de oxígeno (DBO)

La demanda biológica de oxígeno es un parámetro indicativo de la cantidad de oxígeno requerida para la oxidación de materia orgánica biodegradable presente en un agua a tratar, como resultado de la acción de bacterias aerobias. La medida de este parámetro se llevó a cabo de acuerdo con el método descrito en "Standard Methods" (APHA, 1998).

Durante este trabajo se emplearon dos tipos de equipos manométricos para la determinación de la DBO: los de columna de mercurio y los sensores de presión para DBO, del tipo OxiTop®. La única diferencia en el procedimiento llevado a cabo con las muestras analizadas en los distintos equipos fue el volumen de muestra a emplear, característico de cada uno de los sistemas.

Si se esperan valores altos de DBO, se diluye la muestra con agua destilada, con el fin de asegurar que la cantidad de oxígeno presente en el recipiente de medida sea suficiente, y posteriormente se neutraliza hasta un pH entre 6,5 y 7,5. Se toma el volumen de muestra apropiado en función de la concentración de DBO esperada y del medidor que se va a emplear, y se le añade 1mL/L de cada uno de los nutrientes descritos a continuación:

- Tampón fosfato de pH 7,2: 8,5 g KH_2PO_4 , 21,75 g K_2HPO_4 , 33,4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 1,7 g NH_4Cl en 1 L de agua destilada.
- Sulfato de magnesio: 22,5 g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- Cloruro de calcio: 27,5 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Cloruro de hierro (III): 0,25 g/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Para evitar interferencias durante el ensayo debidas a procesos de nitrificación, se añadió tiourea como inhibidor.

Se trasvasa la mezcla a una botella de incubación de vidrio ámbar y se añaden 0,5 mL de inóculo, lodo procedente de un reactor aerobio de una depuradora de aguas residuales urbanas, y un imán para la agitación magnética.

Para absorber el CO_2 generado se introducen lentejas de hidróxido sódico en las carcasas que se sitúan en los cuellos de las botellas. Se colocan las botellas en el interior del incubador, se presentan los tapones en las botellas sin cerrarlos y se pone en marcha la agitación, permitiendo la aclimatación del medio durante unas 2 horas, a una temperatura constante de 20°C. Transcurrido este tiempo, se cierran los tapones herméticamente y se ajustan las escalas de los equipos a cero. Junto a los ensayos de las muestras, se prepara un blanco con agua destilada para determinar la DBO debida al inóculo empleado en las determinaciones. Finalmente, se anotan los valores diarios y se multiplican por el factor de dilución correspondiente al volumen de muestra empleado. Los valores de DBO de los blancos se deben descontar de los resultados.

Habitualmente este parámetro se referencia a 5 días de incubación (DBO_5). Se suele emplear la DBO_5 porque permite tener un resultado bastante aproximado al valor correspondiente a la $\text{DBO}_{\text{final}}$ en un periodo de tiempo relativamente corto, como se muestra en la Figura 2.4, ver curva DBO_5 . Sin embargo, algunas muestras de agua presentan una curva

de DBO diferente, ver curva de DBO_{final} en la Figura 2.4, debido a problemas de inhibición de la actividad bacteriana o a la falta de aclimatación causados por algún compuesto presente en el agua. En estos casos, la fase de letargo o adaptación al agua suponen un retraso de la biodegradación de la materia orgánica. Por ello, en algunos estudios fue necesario determinar la DBO_{final} .

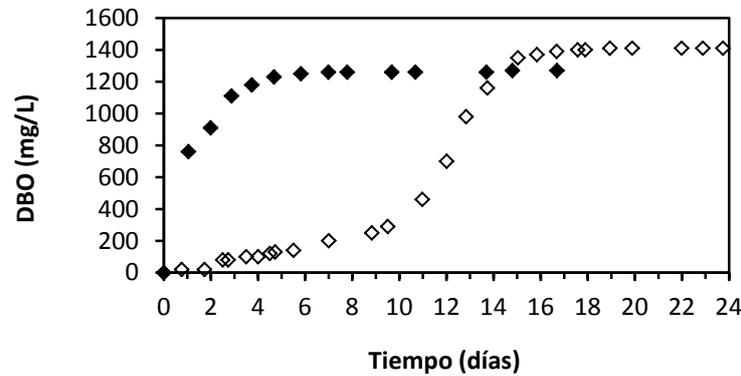


Figura 2.4 Ejemplos experimentales de determinaciones de DBO: curva a la que se le aplica la DBO_5 (◆), y curva para la cual es necesario determinar la DBO_{final} (◇).

2.1.4. Ácidos grasos volátiles

La determinación de los ácidos grasos volátiles (AGV) se llevó a cabo mediante cromatografía de gases (CG). Para ello, se empleó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Series II provisto de un inyector automático y un detector de ionización de llama (FID).

Para lograr la separación de los AGV se utilizó una columna de fase NUKOL, de 25 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor. Se empleó N_2 como gas portador y aire e hidrógeno para la llama. El flujo por columna fue de 1,8 mL/min y se mantuvo la presión en cabeza de columna en 23 psi y el flujo total en 25 mL/min. Las temperaturas empleadas en inyector y detector fueron 250 y 270°C, respectivamente. Las muestras se prepararon añadiendo a 1 mL de muestra 10 μL de ácido fosfórico del 85%, tras lo cual se centrifugaron para evitar la presencia de sólidos en el vial de inyección. Finalmente, se inyectó 1 μL de muestra en el CG. Para reducir el tiempo de elución de los AGV se empleó una rampa de temperatura, con un valor inicial de 120°C, que fue aumentando a 20°C/min hasta 170°C, temperatura a la que se mantuvo durante 2 minutos.

En la Figura 2.5 se muestran rectas de calibrado representativas para el ácido acético (HAc), el ácido propiónico (HPr) y el ácido butírico (HBu) en un rango de concentración de 0 a 25 mg/L.

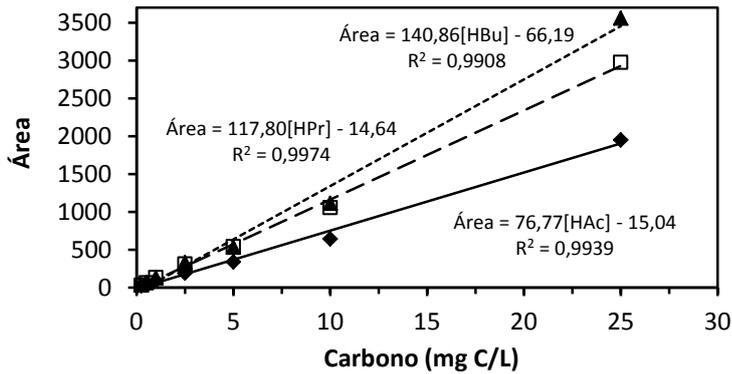


Figura 2.5 Rectas de calibrado para el intervalo de 0 a 25 mg/L: ácido acético [HAc] (◆) ácido propiónico [HPr] (□) y ácido butírico [HBu] (▲).

2.1.5. Amonio

Para llevar a cabo la determinación del nitrógeno amoniacal se emplearon dos métodos, ambos descritos en “Standard Methods” (APHA, 1998): el método del electrodo selectivo de amoníaco y el método colorimétrico.

Método del electrodo selectivo

La concentración de nitrógeno como amonio ($N-NH_4^+$) se determina mediante un electrodo selectivo de amoníaco, modelo Ingold, conectado a un medidor de mV/pH Crison GLP 22. Este método consiste en la medida del cambio de potencial que se produce en un electrodo selectivo de amoníaco al entrar en contacto con la muestra, tras aumentar el pH de ésta a 11 con una base fuerte, desplazando así hacia el amoníaco el equilibrio NH_4^+/NH_3 .

Se toma un volumen de 30 mL de muestra, se introduce el electrodo selectivo y se aplica agitación magnética. Tras la estabilización inicial del potencial, se añaden 0,3 mL de hidróxido sódico 10M. Tras 10 minutos, se registra la lectura del potencial.

La recta de calibrado se realiza mensualmente, empleando NH_4Cl para la preparación de los patrones de concentraciones de 1 a 1000 mg N/L. En la Figura 2.6 se muestra una recta de calibrado representativa de las empleadas en este trabajo.

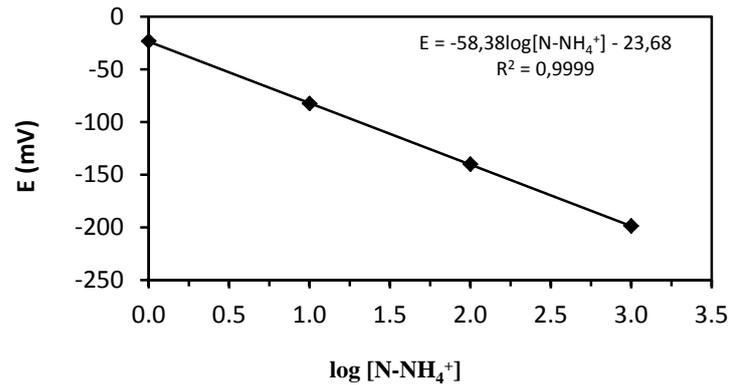


Figura 2.6 Recta de calibrado según el método del electrodo selectivo de amoníaco para el intervalo de 1 a 1000 mg N/L.

Método colorimétrico

Este método se basa en la formación de un indofenol de color azul por reacción del amonio presente en la muestra con hipoclorito y fenol, en presencia de nitroprusiato como catalizador. La absorbancia del compuesto coloreado es directamente proporcional a la concentración de amonio en la muestra.

Se añade sobre una muestra de 2,5 mL, 1 mL de una disolución tamponada de fenol y nitroprusiato de pH 12 y 1,5 mL de una disolución de hipoclorito comercial. Se homogeneiza la muestra y mantiene en reposo a temperatura ambiente durante al menos 45 minutos. Transcurrido el tiempo de reacción, se mide la absorbancia del compuesto coloreado a una longitud de onda de 635 nm.

La recta de calibrado se realiza semanalmente debido a la inestabilidad de los reactivos, empleando NH₄Cl para la preparación de los patrones. El rango de linealidad del calibrado se encuentra entre 0 y 1,4 mg N/L. En la Figura 2.7 se muestra una recta de calibrado representativa de las empleadas en este trabajo.

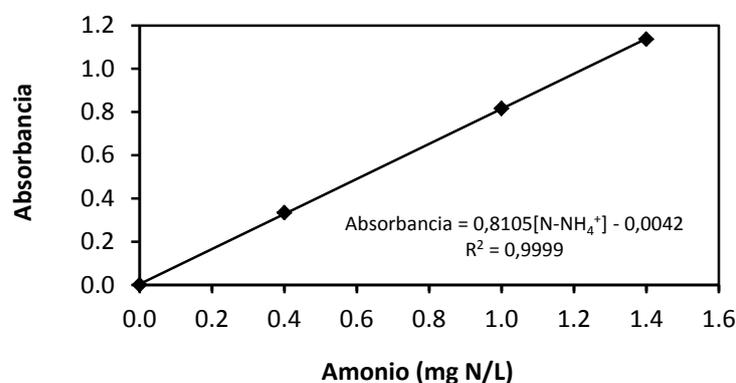


Figura 2.7 Recta de calibrado según el método colorimétrico para el intervalo de 0 a 1,4 mg N/L.

2.1.6. Nitrito y nitrato

La determinación de nitrito (N-NO_2^-) y nitrato (N-NO_3^-) se lleva a cabo mediante electroforesis capilar (Amram *et al.*, 1992; Harrold *et al.*, 1993) en la que los iones presentes en una muestra, previamente inyectada en un capilar, migran a diferente velocidad al aplicar una diferencia de potencial. La aplicación de corriente eléctrica sobre el capilar que contiene la muestra crea un campo eléctrico que produce un flujo electroosmótico, el cual provoca la migración de los iones a una velocidad directamente proporcional a su carga e inversamente proporcional a las fuerzas de fricción, que dependen de la forma y el tamaño del ion, así como de la viscosidad del medio.

En este trabajo se empleó un equipo Hewlett Packard ^{3D}CE y un capilar de sílice fundida con una longitud efectiva de 40 cm y un diámetro interno de 50 μm . Las determinaciones se realizan a un voltaje de 30 kV con polaridad negativa y a una temperatura de 30°C, y la inyección de la muestra se efectúa por presión a 50 mbar durante 4 segundos. Como electrolito conductor se emplea una disolución de fosfato sódico de pH 8, preparada a partir de volúmenes iguales de disoluciones de Na_2PO_4 y NaH_2PO_4 100 mM. Antes de su uso, el tampón es filtrado a través de filtros de membrana de 0,45 μm y desgasificado en un baño de ultrasonidos.

Para llevar a cabo esta determinación, las muestras se filtran previamente a través de filtros de membrana de 0,45 μm de diámetro de poro y todas las disoluciones y las diluciones de las muestras se preparan con agua de calidad Milli-Q. La calibración externa se realiza diariamente con patrones de concentraciones comprendidas entre 5 y 50 mg N/L, preparados a partir de KNO_3 y NaNO_2 .

En la Figura 2.8 y en la Figura 2.9 se muestran un electroferograma obtenido bajo estas condiciones y unas rectas de calibrado representativas para nitrito y nitrato.

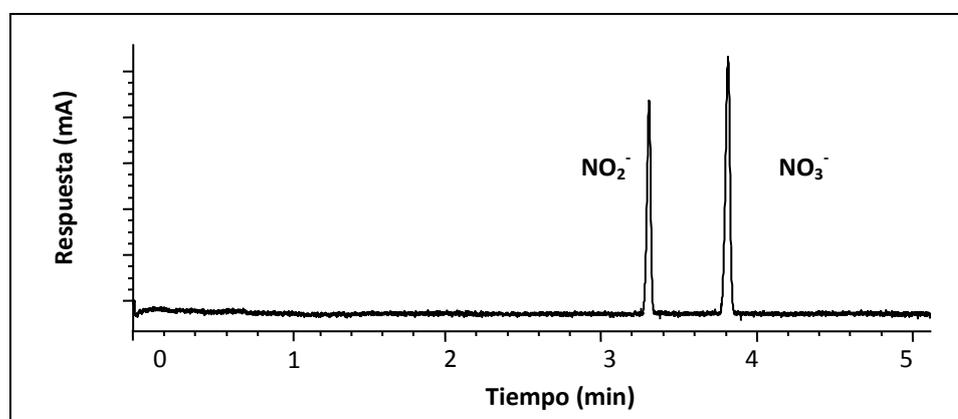


Figura 2.8 Electroferograma obtenido por electroforesis capilar de nitrito y nitrato.

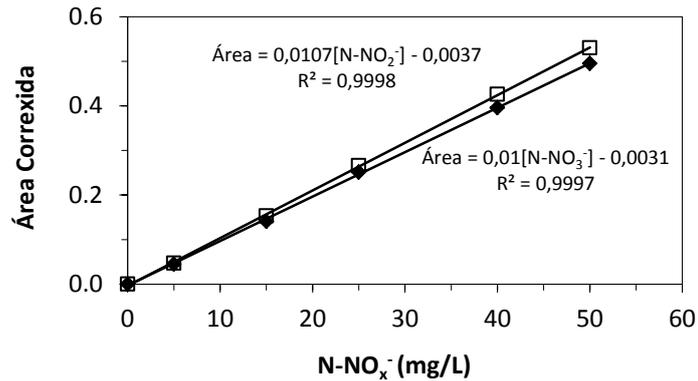


Figura 2.9 Rectas de calibrado para nitrito (◆) y nitrato (□) obtenidas mediante electroforesis capilar para el intervalo de 0 a 50 mg N/L.

2.1.7. Nitrógeno Total Kjeldahl

La denominación de Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK) engloba los grupos nitrogenados con estado de oxidación trinegativo, que incluyen el nitrógeno amoniacal y algunos grupos nitrogenados de tipo orgánico. Este método no incluye aquellos que se encuentran en forma de azida, azina, azo, hidrazona, nitrato, nitrito, nitrilo, nitroso, oxima y semicarbazona.

El método utilizado para su determinación, descrito en “Standard Methods” (APHA, 1998), consiste en la digestión en caliente de 50 mL de muestra con 15 mL de una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y ácido fosfórico (9:1). La digestión se lleva a cabo en presencia de selenio como catalizador, y una mezcla de sulfato cúprico y sulfato potásico que elevan el punto de ebullición de la mezcla líquida. La materia orgánica se oxida a dióxido de carbono y agua y los grupos amino se transforman en sulfato amónico. Tras la digestión, se efectúa la destilación del amoníaco, adicionando previamente una disolución concentrada de hidróxido sódico al 32%, y se recoge como destilado sobre una disolución de ácido bórico al 2%. Éste se valora con una disolución de ácido clorhídrico de concentración conocida, empleando como indicador una mezcla de verde de bromocresol y naranja de metilo.

Todas las muestras se filtraron previamente con filtros de fibra de vidrio de 1,2 μm de diámetro de poro, determinando así la concentración de NTK soluble.

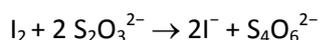
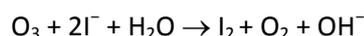
2.1.8. Ozono

La concentración de ozono en fase gaseosa se determina mediante una valoración iodométrica descrita por Rakness *et al.* (1996).

Se hace burbujear la corriente de oxígeno con ozono sobre un matraz erlenmeyer con tapón de silicona que contiene 200 mL de KI al 1% (m/m), durante un tiempo determinado.

Como medida de seguridad y para evitar fugas de ozono al área de trabajo, se conecta la salida de este matraz a otro en el que se hace burbujear el gas sobre KI al 2%, como sistema de destrucción del ozono residual (ver Figura 2.15).

En el matraz erlenmeyer, el ozono reacciona con el yoduro, obteniéndose yodo molecular. Una vez transcurrido el tiempo deseado, se añaden al matraz 5 mL de ácido sulfúrico 4,5 N y se valora el yodo liberado con una disolución de tiosulfato sódico previamente normalizada, de acuerdo con las reacciones:



En la valoración, la disolución de yodo va variando su color desde marrón a amarillo a medida que se añade tiosulfato sódico. Una vez alcanzado el punto de equivalencia, la disolución se vuelve incolora. Si no se observa claramente ese cambio de color, se puede añadir almidón cuando se alcance un color amarillo pálido. Entonces, continuar la valoración hasta que el color azulado debido al almidón desaparezca y la disolución se vuelva incolora.

La normalización del tiosulfato sódico se realizó según uno de los procedimientos descritos por Rakness *et al.* (1996). Sobre un matraz erlenmeyer con 150 mL de agua destilada se añade, empleando agitación constante, 1 mL de ácido sulfúrico concentrado, 20 mL de una disolución de dicromato potásico 0,03 ó 0,1N, según la concentración del tiosulfato a valorar, y 2 g de yoduro potásico. Se tapa y se deja en la oscuridad durante 6 minutos. Transcurrido ese tiempo, se valora la disolución de tiosulfato sódico hasta que el color amarillo casi haya desaparecido. Se añade 1 mL de una disolución de almidón y se continúa la valoración hasta que la mezcla pase de color azul oscuro a transparente.

La concentración de ozono en fase gas se determina mediante la ecuación:

$$\text{Concentración ozono (mg O}_3 / \text{L}_{\text{aire}}) = \frac{N \times V (\text{mL}) \times Pm \text{O}_3 (\text{g / mol}) \cdot \times 1000}{Q_{\text{gas}} (\text{L / min}) \times 2 \times t (\text{min}) \times 1000}$$

siendo N la normalidad del tiosulfato sódico

V el volumen del tiosulfato empleado en la valoración

Pm O₃ es el peso molecular del ozono: 48 g/mol

t es el tiempo de burbujeo del ozono sobre el yoduro

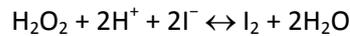
Q_{gas} es el caudal de gas que contiene el ozono

La dosis de ozono se determina a partir del caudal de gas (Q_{gas}), de la concentración de ozono ($[O_3]_{gas}$), del tiempo de contacto entre el gas y la muestra a tratar (t) y del volumen de muestra ($V_{muestra}$), según la ecuación:

$$Dosis\ ozono\ (g\ O_3 / L_{agua}) = \frac{Q_{gas}\ (L/min) \times [O_3]_{gas}\ (mg/L) \times t\ (min)}{V_{muestra}\ (L) \times 1000}$$

2.1.9. Peróxido de hidrógeno

La concentración del peróxido de hidrógeno se determina mediante una valoración iodométrica, basada en el procedimiento descrito por Vogel *et al.* (1991). El peróxido de hidrógeno reacciona con el ion yoduro en medio ácido, según la ecuación:



Se transfieren 25 mL de muestra a un matraz erlenmeyer, sobre el que se añaden 100 mL de ácido sulfúrico 1M, 10 mL de yoduro potásico al 10% (m/v) y 3 gotas de molibdato amónico al 3% (m/v) que actúa como catalizador. Se tapa y se deja en la oscuridad durante 15 minutos. Transcurrido ese tiempo, se valora con una disolución de tiosulfato sódico previamente normalizada, de concentración 0,05M ó 0,1M en función de la concentración de peróxido de hidrógeno esperada.

La normalización del tiosulfato sódico se realizó según uno de los procedimientos indicados por Rakness *et al.* (1996), el cual ya ha sido descrito anteriormente en el apartado 2.1.8 Ozono.

Debido a que las muestras de lixiviado son coloreadas, el punto final de la valoración no puede determinarse mediante un indicador coloreado como el almidón. Por este motivo se empleó un electrodo de potencial redox para obtener la curva de valoración y determinar así el punto de equivalencia, el cual coincide con el punto de inflexión de la curva.

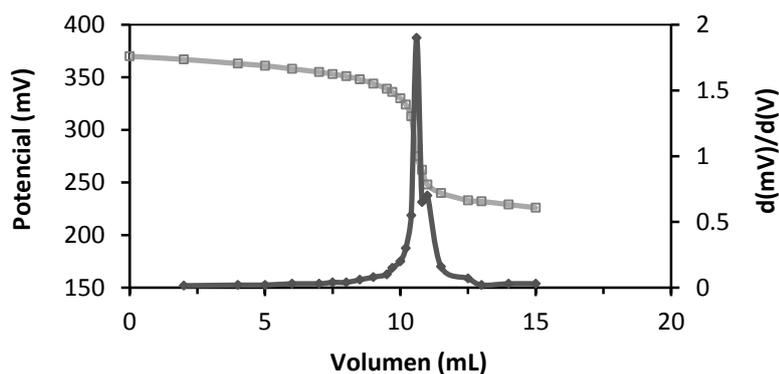


Figura 2.10 Curva potenciométrica del peróxido de hidrógeno (\square) y representación de la primera derivada (+).

2.1.10. Sólidos en suspensión totales (SST) y volátiles (SSV)

Los sólidos en suspensión son aquellos que quedan retenidos en un filtro tras la filtración de la muestra. Los sólidos en suspensión totales (SST) se determinan tras la evaporación de la humedad presente en el filtro, mientras que los sólidos en suspensión volátiles (SSV) se corresponden con la pérdida de peso del filtro que contiene los SST después de someterlo a altas temperaturas durante un determinado tiempo. Ambos se determinaron según el método descrito en “Standard Methods” (APHA, 1998).

Se lleva a cabo la filtración a vacío de un volumen conocido de muestra, sobre filtros de fibra de vidrio de $1,2 \mu\text{m}$ previamente calcinados y secados hasta peso constante. El filtro con el residuo retenido se seca a peso constante a 110°C durante al menos una hora y se enfría en desecador. El aumento de peso del filtro se debe a los SST. A continuación, se calina el filtro a 550°C en la mufla durante media hora, hasta peso constante. La pérdida de peso sufrida por el filtro se corresponde con los SSV.

2.1.11. Alcalinidad total

La alcalinidad de un agua indica su capacidad para neutralizar ácidos y representa la suma de todas las bases titulables, tales como carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos, boratos, silicatos, fosfatos, etc.

La alcalinidad total se determina según el procedimiento descrito en “Standard Methods” (APHA, 1998), mediante la valoración potenciométrica de las muestras con ácido sulfúrico de concentración conocida, hasta pH 4,31. Para ello se empleó un electrodo combinado de pH Crison, calibrado con disoluciones tampón de pH 7,02 y 4,00 a 20°C . El resultado se expresa en $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$, según la expresión:

$$\text{Alcalinidad total (mg CaCO}_3\text{ /L)} = \frac{N \times V_{\text{ácido}} \text{ (mL)} \times 50000}{V_{\text{muestra}} \text{ (mL)}}$$

donde N es la normalidad del ácido sulfúrico

$V_{\text{ácido}}$ el volumen de ácido sulfúrico consumido en la valoración

V_{muestra} es el volumen de muestra empleado

2.1.12. pH

Para la determinación del pH se utiliza un electrodo de pH Crison 52-03 conectado a un medidor pH/mV Crison 507. Diariamente se calibra el electrodo empleando disoluciones tampón Crison de pH 4,00 y 7,02 a 20°C. Para llevar a cabo el control de pH en algunos de los reactores, se emplearon pHmetros de campo Delta Ohm DO9765T conectado a un electrodo de pH Hamilton.

2.1.13. Oxígeno disuelto

Para la determinación del oxígeno disuelto (OD) se emplea un electrodo selectivo de OD, previamente calibrado. En este trabajo se emplearon equipos portátiles, como el electrodo Cellox 325 conectado a un medidor Crison Oxi 330, y de campo, como el electrodo Hamilton conectado a un medidor KNICK Stratos 2402 OXY.

2.1.14. Hibridación fluorescente *in situ* (FISH)

La técnica de hibridación *in situ* FISH (Fluorescence *in situ* Spectrometry Hybridization) se emplea, en nuestro caso concreto, con el objetivo de visualizar y distinguir diferentes poblaciones bacterianas denominadas Anammox, presentes en una muestra de lodo procedente de un reactor biológico. Se trata de un método ideal para la detección selectiva de un organismo particular en una mezcla, empleando una secuencia específica de ARN.

Esta técnica consiste en el marcaje de cromosomas mediante la hibridación de una de las cadenas de ADN con sondas que emiten fluorescencia. Esta técnica comienza por la desnaturalización de la cadena de ADN, separando así las 2 hebras de la doble hélice. A la muestra previamente desnaturalizada, se añade un fragmento de ARN denominado sonda, marcado en uno de sus extremos con un fluorocromo: un compuesto fluorescente. El fragmento de ARN empleado presenta una secuencia complementaria a una sección concreta y conocida de una de las cadenas de ADN, que permite identificar a una población bacteriana específica presente en la muestra de lodo. Tras la hibridación de la sonda con la cadena de ADN, se visualiza la muestra bajo un microscopio de fluorescencia.

Para la identificación de las bacterias Anammox se ha seguido el protocolo FISH empleado por van der Star *et al.* (2007). Los detalles de las sondas y del procedimiento para la hibridación son descritos por Schmid *et al.* (2000, 2003 y 2005), y está basado en los procedimientos descritos por Amann *et al.* (1995), Manz *et al.* (1992) y Loy *et al.* (2003).

Las sondas empleadas en este trabajo fueron suministradas por Thermo Electron Corporation (Ulm, Alemania) y sus características se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2.1 Sondas empleadas en la identificación de las bacterias Anammox presentes en muestras de lodo.

Sonda	Especificidad	Secuencia de ARNr 5'-3'	Fluorocromo	Referencia
<i>Amx368</i>	Todos los organismos Anammox	CCT TTC GGG CAT TGC GAA	Fluoresceína	Schmid <i>et al.</i> , 2003
<i>Amx820</i>	" <i>Ca. Brocadia anammoxidans</i> " y " <i>Ca. Kuenenia stuttgartiensis</i> "	AAA ACC CCT CTA CTT AGT GCC C	Cy3 Fluoresceína	Schmid <i>et al.</i> , 2000
<i>Sca1309</i>	Género " <i>Ca. Scalindua</i> "	TGG AGG CGA ATT TCA GCC TCC	Cy3	Schmid <i>et al.</i> , 2003
<i>Eub338</i>	<i>Eurobacteria</i> , casi todas las bacterias conocidas	GCT GCC TCC CGT AGG AGT	Cy3 Cy5	Amann <i>et al.</i> , 1990
<i>Pla46</i>	<i>Planctomicetales</i>	GAC TTG CAT GCC TAA TCC	Cy3	Neef <i>et al.</i> , 1998
<i>Kst157</i>	" <i>Ca. Kuenenia stuttgartiensis</i> "	GTT CCG ATT GCT CGA AAC	Cy3	Schmid <i>et al.</i> , 2005
<i>Nso190</i>	AOB de las <i>beta-Proteobacteria</i>	CGA TCC CCT GCT TTC TCC	Fluoresceína	Mobarry <i>et al.</i> , 1996

Fijación de las células

Se toma una muestra de lodo y se deshacen los gránulos, de forma que el lodo quede en suspensión. Se toman unos 2 mL y se lava varias veces con una disolución tampón: 1xPBS, 390 mM de NaCl en 30 mM de tampón fosfato de pH 7,2, centrifugando y resuspendiendo el lodo con la disolución tampón varias veces.

Se toman unos 500 μ L de la suspensión de lodo y se añaden unos 1000 μ L de fijador: paraformaldehído al 4% en 3xPBS: cloruro sódico 390 mM en un tampón fosfato 30 mM, de pH 7,2. Posteriormente se mantiene en hielo durante unas 2 horas.

Se lava de nuevo y se resuspende un par de veces con 1xPBS. Finalmente, se añaden 1,25 volúmenes de etanol 98% (mantenido a -20°C) por volumen de suspensión celular. Las muestras se pueden almacenar a -20°C durante varios meses, asegurándose de que no se congelen las células.

Preparación de los portaobjetos

Se prepara una disolución de gelatina y sulfato de cromo y potasio 12-hidrato al 0,1%/0,01%, se calienta a 70°C en un baño de agua y se extienden 10 µL en cada pocillo, procurando no tocar los pocillos con la punta de pipeta. Seguidamente, se retira el exceso de líquido de los pocillos y se deja secar el portaobjetos en posición vertical.

Se toman entre 2 y 15 µL de la suspensión celular, se extiende con cuidado por todo el pocillo y se deja secar a 46°C durante 10 minutos. Para deshidratar las muestras, se sumergen los portaobjetos en disoluciones de etanol de 50, 80 y 98%, consecutivamente, manteniéndolos durante 3 minutos en cada disolución. Se dejan secar a temperatura ambiente durante unos 4 minutos.

Hibridación in situ

Se prepara en un tubo eppendorf de 2 mL el tampón de hibridación, mezclando 360 µL de cloruro sódico 5 M, 40 µL de Tris/HCl 1 M (pH 8), 400 µL de formamida, 1200 µL de agua MilliQ y 4 µL de dodecilsulfato sódico (SDS) al 10% (m/v).

Se preparan las disoluciones de trabajo de las sondas a partir de la disolución en agua Milli-Q de las sondas liofilizadas siguiendo las indicaciones del fabricante, de forma que las disoluciones de las sondas marcadas con Cy3 tengan una concentración final de 5 pmol/µL y de 8,3 pmol/µL las marcadas con FLUOS.

Se prepara el tubo de hibridación, colocando dentro de un tubo Falcon de 50 mL un trozo de papel de laboratorio doblado. Se separan 80 µL de tampón de hibridación en un tubo eppendorf y se empapa el papel con el resto del tampón. En el eppendorf que contiene el tampón se mezclan bien los 80 µL de tampón, 8 µL de la sonda para todas las bacterias y 8 µL de la sonda específica. Posteriormente, se añaden 11 µL en cada pocillo, sin romper los recubrimientos de teflón y gelatina.

Inmediatamente se introduce el portaobjetos en el tubo Falcon, se cierra el tubo y se incuba durante 1,5 horas a 46°C. El portaobjetos debe estar siempre en horizontal, manteniéndolo en esa posición en una gradilla. Durante ese tiempo, se prepara el tampón de lavado en un tubo Falcon de 50 mL, mezclando 1 mL de Tris/HCl 1 M (pH 8), 2250 µL de cloruro sódico 5 M, 500 µL de AEDT 0,5 M y agua MilliQ hasta los 50 mL. Se añaden 50 µL de SDS al 10% y se calienta a 48°C durante 20 minutos antes de su uso.

Tras la hibridación, se lava rápidamente cada pocillo con el tampón de lavado caliente, evitando contaminar los pocillos adyacentes. Se introduce el portaobjetos en el tubo que contiene el resto del tampón de lavado y se incuba en un baño a 48°C durante 10-20 minutos.

Transcurrido el tiempo de incubación, se extrae el portaobjetos del tampón de lavado, se enjuaga con agua MilliQ y se seca al aire.

Por último, se añade en cada pocillo una gota muy pequeña de Vectashield, para amplificar la fluorescencia, se coloca el cubreobjetos encima y se sella. Finalmente, los portaobjetos preparados se conservan en nevera.

Las muestras preparadas en los portaobjetos fueron analizadas empleando un microscopio de epifluorescencia Nikon Eclipse E1000 equipado con combinación de filtros para fluoresceína y Cy3, con cámara digital Nikon Dxm 1200 acoplada. La Figura 3.18, la Figura 3.19 y la Figura 3.20 incluyen imágenes obtenidas con un microscopio de epifluorescencia Zeiss Axioplan 2.

En la Figura 2.11 se muestra una de las fotografías obtenidas con esta técnica. La sonda *Eub338* marcada con Cy3 (en rojo) se une durante la hibridación a casi todas las bacterias, mientras que la sonda *Amx820* marcada con FLUOS (en verde) se une específicamente a la cadena de ADN de las bacterias Anammox. La colocalización de las sondas da lugar al amarillo intenso que se observa en la imagen.

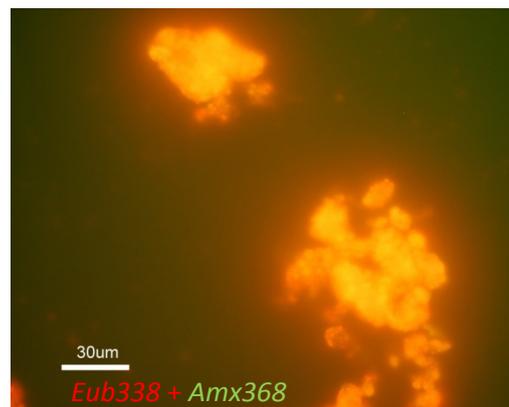


Figura 2.11 Imagen obtenida con un microscopio de epifluorescencia. Identificación *in situ* de bacterias Anammox (en amarillo) por la hibridación simultánea con *Eub338* y *Amx368* presentes en el lodo enriquecido, procedente de la EDAR de una conservera de pescado.

2.2. EQUIPAMIENTO EXPERIMENTAL

2.2.1. Reactor anaerobio tipo UASB

Se estudió la eficacia del tratamiento anaerobio en continuo del lixiviado de vertedero de residuos sólidos urbanos, operando un reactor tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket).

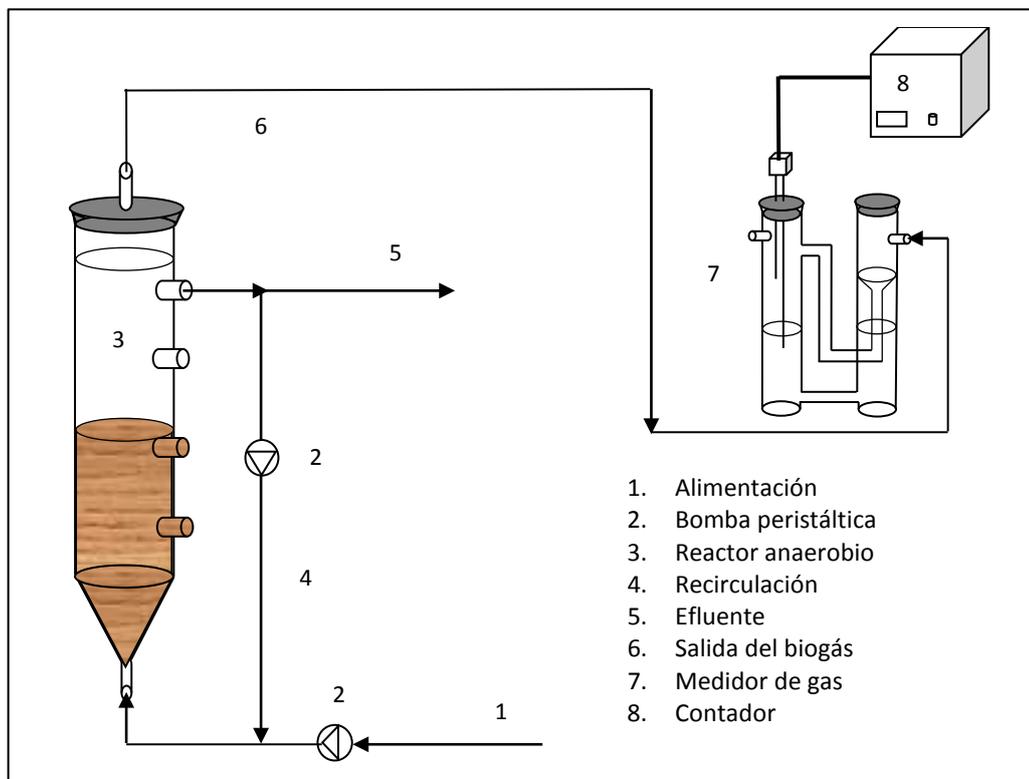


Figura 2.12 Esquema del reactor anaerobio tipo UASB.

Este reactor está fabricado en vidrio, posee un cuerpo cilíndrico y el extremo inferior es cónico, para favorecer la decantación del lodo. Posee un diámetro interno, una altura y un volumen efectivo de 6 cm, 44 cm y 0,8 L, respectivamente. Está dotado de una camisa de refrigeración, conectada a un baño termostatzado, a través de la cual circula el agua a unos 37°C, con el fin de mantener la temperatura constante durante todo el estudio.

La alimentación del reactor se realiza en flujo ascendente y de forma continua, empleando una bomba peristáltica. De este modo, el influente atraviesa el lecho de lodos, donde tiene lugar la transformación de la materia orgánica en metano y dióxido de carbono, y el agua ya tratada sale por una boca lateral situada en la parte superior del reactor. Parte del efluente se recircula a la línea de entrada del lixiviado mediante otra bomba peristáltica, garantizando la expansión del lodo en la zona inferior del reactor y favoreciendo el contacto íntimo entre el lodo y el lixiviado. La relación recirculación:alimentación (r) se mantuvo en 5:1.

El reactor está cerrado con una tapa en la parte superior, en la cual hay un tubo de salida de gases, de forma que el biogás producido es conducido a través de un tubo a un medidor de gas (Veiga *et al.*, 1990). El medidor de gas está formado por dos columnas conectadas con un sistema de sifón. Este sistema se rellena de agua acidulada para evitar la disolución del CO₂ en la misma. El agua es desplazada por el gas en una de las columnas de vidrio, de forma que sube el nivel del agua en la otra columna. En esta última se encuentran dos electrodos, uno de los cuales está sumergido continuamente en el agua, de forma que al subir el nivel de la misma, y antes de que sifone, el otro electrodo entra en contacto con el agua, saltando un paso en un contador. Conociendo el volumen de agua desplazada en cada paso y el número de pasos del contador, podemos conocer el volumen de biogás producido.

El reactor fue inoculado con 30 g/L de lodo anaerobio procedente de una planta de tratamiento de aguas residuales de una industria láctea.

Para poder llevar a cabo todos los ensayos diseñados de ozonación, Fenton y Sharon, era necesario contar con un volumen importante de lixiviado pretratado anaeróticamente. Por ello, se operó otro reactor anaerobio tipo UASB en las mismas condiciones que el descrito anteriormente (temperatura, relación recirculación:alimentación, TRH, etc), pero de mayor volumen (3,33 L). Este reactor se alimentó con lixiviado diluido 1/5 con agua de grifo, con el objetivo de simular las condiciones de operación del reactor anaerobio a lo largo del periodo V.

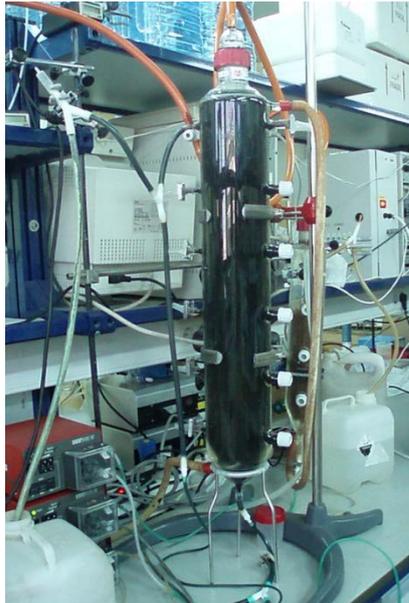


Figura 2.13 Reactor anaerobio tratando lixiviado diluido 1/5.

2.2.2. Reactor de burbuja para la ozonación

Para la realización de los ensayos de ozonación se empleó un generador de ozono ERWIN SANDER 301,7, con capacidad máxima de producción de 12 g ozono/h y refrigeración con agua (ver Figura 2.14). El ozono se generó a partir de oxígeno de alta pureza. Se acopló al sistema un rotámetro con válvula de regulación para la medida de los caudales de trabajo (100-1800 mL/min). El ozono generado, una vez regulado el flujo en el rotámetro, es conducido a través de tubos de poliamida al reactor de burbuja: un reactor de vidrio tubular en cuya base se colocó una placa porosa de 10-40 μm de diámetro de poro como difusor del gas. En cuanto a las dimensiones del reactor, el diámetro interno es de 6 cm, la altura de 63 cm y el volumen efectivo de 1,5 L.

Para determinar la concentración de ozono generado y, por tanto, aplicado en el reactor de burbuja, se emplea el método iodométrico, como se indica en el apartado técnicas analíticas de este capítulo (ver apartado 2.1.8 Ozono). La determinación de la concentración de ozono en la corriente de gas se realiza a la entrada del reactor y a la salida del mismo. Antes de comenzar el ensayo y al finalizarlo se determina por duplicado la concentración de ozono aplicada. Asimismo, durante el ensayo se realizan determinaciones del ozono en la corriente de gas de salida del reactor, ozono que no ha reaccionado con los componentes de la matriz del agua de estudio. De este modo, se pueden calcular las dosis de ozono aplicadas en el ensayo, así como el ozono transferido en el reactor. Para llevar a cabo estas determinaciones es necesario desviar la corriente de gas de la línea del reactor a las trampas de KI mediante una serie de llaves de acero inoxidable de dos y tres vías. Como medida de seguridad y para

evitar fugas de ozono al área de trabajo, se conecta la salida de cada matraz de medición a otro en el que se hace burbujear el gas sobre KI al 2%, como sistema de destrucción del ozono residual.

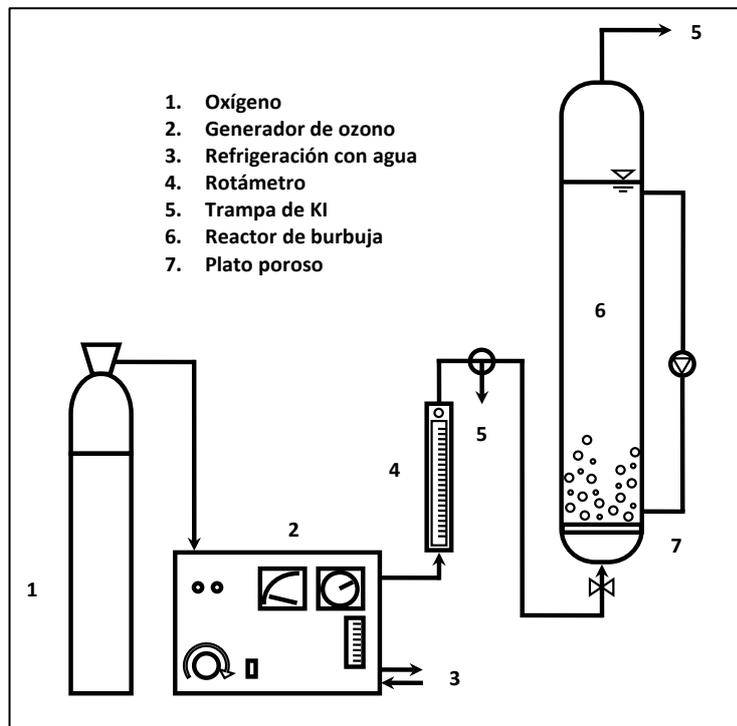


Figura 2.14 Esquema del montaje del equipamiento de ozonación.

Con el fin de seleccionar las dosis de aplicación de ozono deseadas en cada ensayo, fue necesario establecer una correlación entre la producción real de ozono y el regulador del generador. Una vez seleccionada la posición del regulador, se ajustó el caudal de gas a 20 L/h y se dejó estabilizar la producción de ozono durante aproximadamente una hora, para obtener una concentración de ozono constante en el gas antes de cada ensayo.

Todos los ensayos de ozonación se llevaron a cabo a temperatura ambiente, y el volumen de muestra empleado fue de 500 mL, ya sea de efluente del reactor anaerobio o de lixiviado bruto, según el estudio. Para calcular el ozono consumido se mide la concentración de ozono gas de salida del reactor en los sistemas de recogida posteriores al mismo (ver Figura 2.15), burbujear gas unos minutos antes del tiempo total de ozonación, hasta completar dicho tiempo.

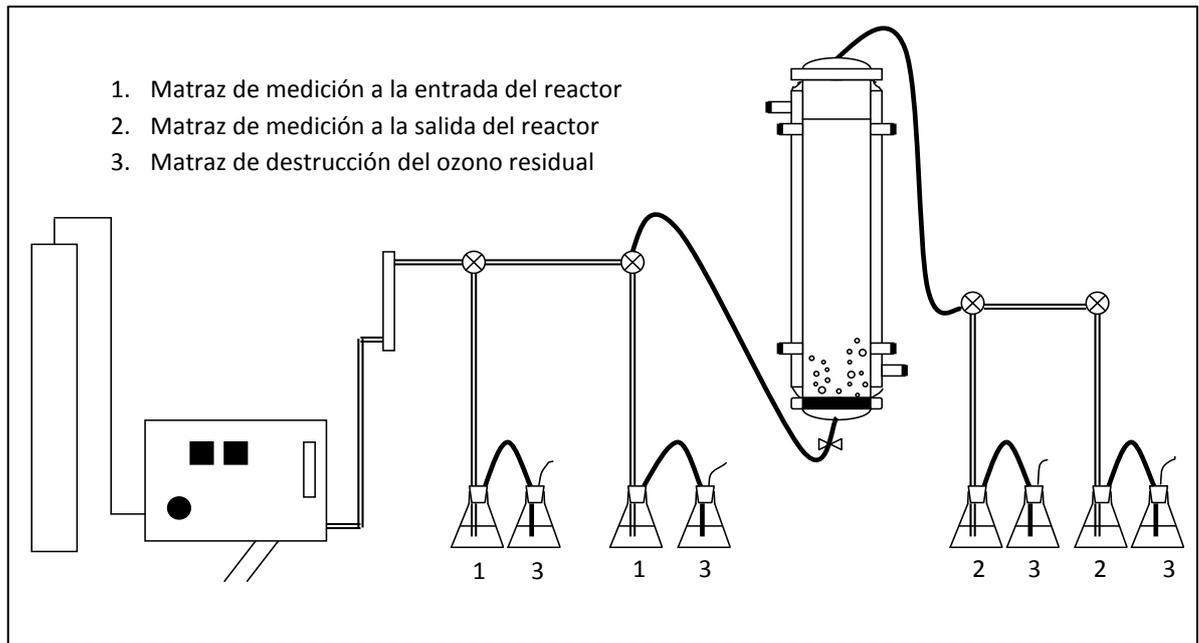


Figura 2.15 Esquema del montaje experimental para los ensayos de ozonación.

Finalmente, una vez transcurrido el tiempo de contacto deseado, se hace pasar nitrógeno gas a través del reactor durante 15 minutos para desplazar el ozono que pudiese quedar disuelto y evitar que siga reaccionando con el agua.

Durante el tiempo de estabilización de la producción de ozono, a la salida del reactor durante la ozonación y durante el burbujeo de nitrógeno para eliminar los restos de ozono, el ozono arrastrado por la corriente de gas pasa por un sistema de destrucción de ozono gas, formado por matraces con disoluciones de KI (ver Figura 2.15).

En este trabajo, no se empleó la recirculación de la que dispone el reactor, considerando los resultados obtenidos por Aparicio *et al.* (2006), los cuales no observaron ninguna mejoría en cuanto al porcentaje de eliminación de DQO al estudiar el efecto de la velocidad de flujo de recirculación, tratando aguas residuales de resinas aminoplásticas empleando el mismo equipamiento.

2.2.3. Ensayos del proceso Fenton

Con el objetivo de optimizar las condiciones operacionales del proceso Fenton, se evaluó el efecto del pH de reacción, de las dosis de sulfato de hierro y de peróxido de hidrógeno y de los tiempos de reacción. Los ensayos se llevaron a cabo por duplicado y en discontinuo, empleando lixiviado de vertedero no diluido tras ser pretratado biológicamente.

Los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura en torno a 20°C en un equipo jar-test convencional de Stuart Scientific, equipado con 6 vasos de 500 mL de capacidad.

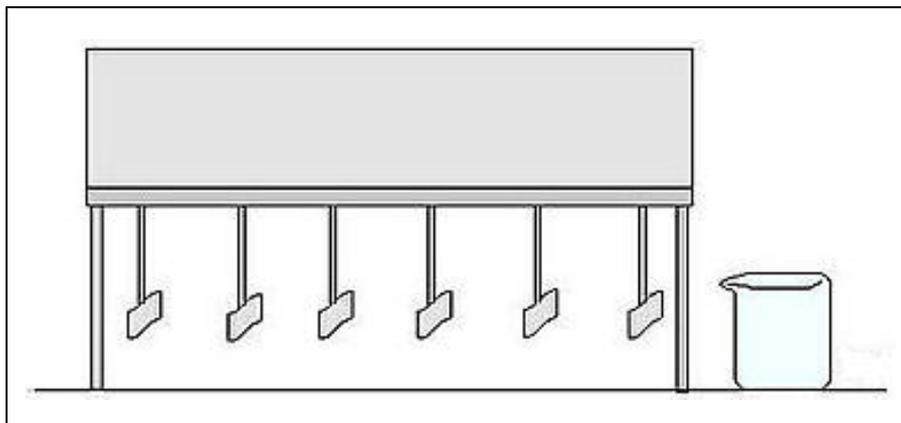


Figura 2.16 Esquema del equipo jar-test.

Antes de comenzar los ensayos, se ajustó el pH de las muestras de lixiviado a 3, excepto en los ensayos en los que se estudió el efecto del pH de reacción. Sin embargo, durante la reacción Fenton no se realizó control de pH. Una vez ajustado el pH, se añadió el sulfato ferroso (Fe^{2+}) y por último, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), dando lugar al comienzo de la reacción. La reacción tuvo lugar a 250 rpm durante 2 h, salvo en el estudio del efecto del tiempo de reacción.

Transcurrido el tiempo de reacción, se eliminó el exceso de peróxido de hidrógeno por calentamiento de las muestras a 50°C durante 1 h (Barnes *et al.*, 2007; Deng, 2007). Posteriormente, para favorecer la coagulación, se sometió a una agitación de 50 rpm, a cada vaso de reacción durante 10 minutos. En algunos ensayos se tomaron alícuotas a las cuales se ajustó el pH a diferentes valores, para evaluar el efecto del pH sobre la coagulación. Finalmente, las muestras se dejaron decantar y el sobrenadante fue analizado para evaluar la eficacia del proceso Fenton.

2.2.4. Ensayos de coagulación-floculación

Con el fin de evaluar el tratamiento del lixiviado mediante coagulación-floculación, se realizaron ensayos en los que se estudió el efecto del pH, de la dosis de hierro y del tipo de coagulante. Se empleó tanto lixiviado bruto como efluente del reactor anaerobio tratando lixiviado diluido 1/5. Como coagulantes, se emplearon cloruro de hierro (III) y sulfato de aluminio.

Se realizaron los ensayos en un floculador tipo Jar-Test (ver Figura 2.16), empleando 200 mL como volumen de ensayo. Sobre este volumen de muestra, se añadió el coagulante y se agitó la mezcla a 100 rpm durante 2 minutos. Para llevar a cabo la floculación se agitó la mezcla durante 3 minutos a 50 rpm. Posteriormente, se dejó decantar durante 25 minutos, tras los que se tomaron 100 mL de sobrenadante para la realización de las analíticas. Todos los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura en torno a 18-20°C.

2.2.5. Reactor aerobio para el proceso Sharon

Para llevar a cabo la nitrificación parcial mediante el proceso Sharon se empleó un reactor aerobio en continuo de tanque agitado (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR), sin retención de sólidos. La cuba está fabricada en vidrio, con cuerpo cilíndrico y extremo inferior circular, y el volumen efectivo es de 1,9 L. Cuenta con una camisa de agua conectada a un baño termostatzado, a través de la cual circula el agua a unos 36°C, con el fin de mantener la temperatura constante durante todo el estudio.

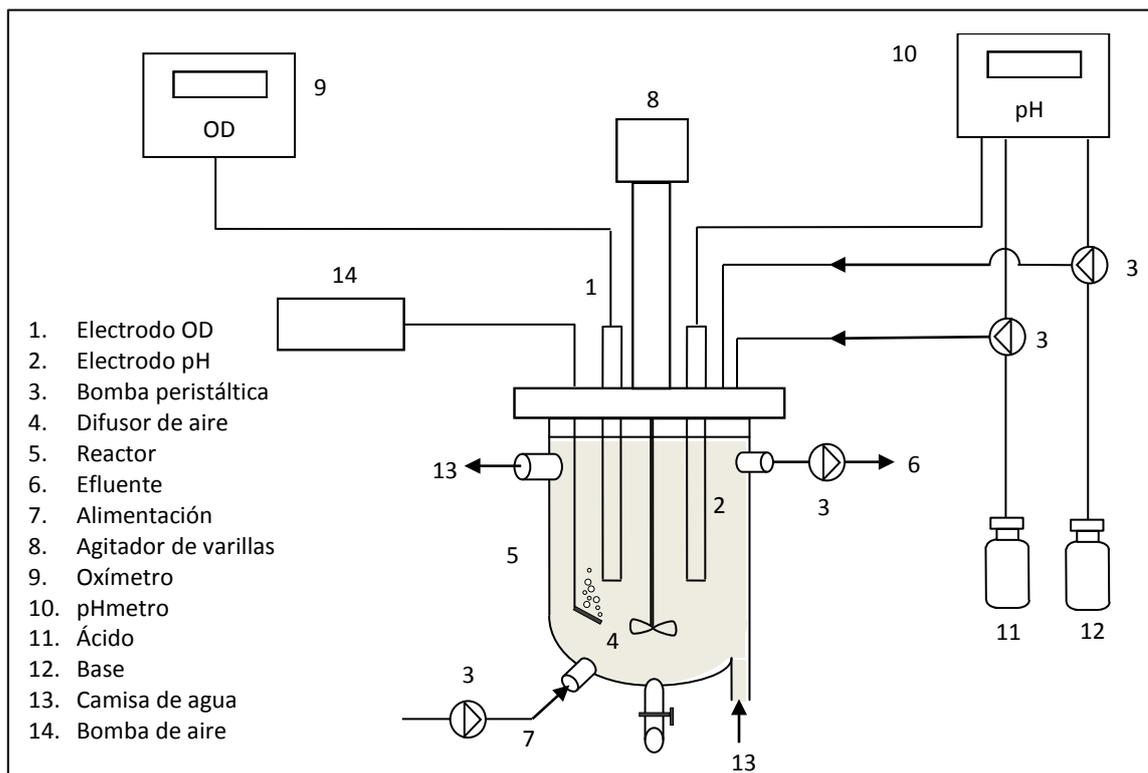


Figura 2.17 Esquema del reactor Sharon.

La alimentación del reactor se realiza por la parte inferior de forma continua, empleando una bomba peristáltica con un caudal medio de 1,06 L/d, y manteniendo el tiempo de retención hidráulica en torno a 1,8 d. El agua ya tratada sale por una boca lateral

situada en la parte superior del reactor, mediante otra bomba peristáltica. En el fondo del vaso se encuentra un difusor de aire, conectado a una bomba de aireación, que proporciona el oxígeno al medio, manteniendo la concentración de oxígeno disuelto en torno a los 2 mg/L. El pH se mantuvo en torno a 7 empleando un sistema de control de pH, por adición de HCl al 5% ó NaHCO_3 60 g/L. La agitación se llevó a cabo con un agitador de varillas a unas 65 rpm.

El reactor Sharon fue inoculado con 700 mg SSV/L de lodo procedente de un reactor convencional de nitrificación parcial, alimentado con agua residual procedente de una industria productora de resinas aminoplásticas.



Figura 2.18 Reactores Sharon durante la puesta en marcha, operando con agua sintética.



Figura 2.19 Reactor Sharon alimentado con lixiviado diluido 1/5 y pretratado anaeróbicamente.

2.2.6. Reactor anaerobio para el cultivo de bacterias Anammox

Con el objetivo de enriquecer muestras de biomasa mediante el cultivo de bacterias anaerobias amonio-oxidantes (bacterias Anammox) a partir de lodo de depuradora, se pusieron en marcha 3 reactores, inoculados con lodos de diferente origen para aumentar la probabilidad de su obtención. Para ello, se emplearon tres reactores tipo UASB a escala de laboratorio, iguales al descrito en el apartado 2.2.1 empleado en el estudio del tratamiento anaerobio del lixiviado (ver Figura 2.12). La única diferencia con respecto al reactor descrito en el apartado 2.2.1 es que los reactores de enriquecimiento de bacterias ANNAMOX no poseían recirculación de efluente hacia la entrada de alimentación. Para evitar problemas de flotabilidad de los gránulos debido a la oclusión de burbujas de biogás en el lecho de lodos, se empleó la recirculación del biogás generado. Mediante la camisa de agua los reactores se mantuvieron en torno a 37°C, y el tiempo de retención hidráulica se fijó en torno a 1 día.

Cada uno de los reactores fue inoculado con 5 g/L de sólidos en suspensión volátiles. Uno de ellos se inoculó con una mezcla de lodos anóxico y aerobio procedente de una depuradora que trata efluentes líquidos de una industria productora de resinas aminoplásticas; otro, con lodo aerobio procedente de una planta de tratamiento de una factoría de conservas de pescado; y el último, con una mezcla de lodos anóxico y aerobio procedente del tratamiento de lixiviado de otro vertedero.

Para llevar a cabo el cultivo de las bacterias Anammox, se alimentaron los reactores con un medio sintético, compuesto de micronutrientes y macronutrientes (basados en van de Graaf *et al.*, 1996), que favorecen el crecimiento bacteriano, además de los sustratos necesarios para llevar a cabo el estudio: cloruro amónico (NH_4Cl), nitrito sódico (NaNO_2) y bicarbonato sódico (NaHCO_3). Debido a que el propio sustrato, el nitrito, ejerce efectos inhibitorios sobre estas bacterias, las concentraciones de amonio y nitrito empleadas se fueron aumentando paulatinamente, desde 70 y 35 mg N/L, respectivamente. La concentración de nitrito en la alimentación no se aumentó hasta comprobar la baja concentración del mismo en el efluente.

Para reducir en la medida de lo posible la presencia de oxígeno en el reactor, se pasó nitrógeno en el interior del mismo en los casos puntuales en los que se abrió, para desplazar el aire presente. Del mismo modo, se burbujeó nitrógeno en las alimentaciones del reactor para eliminar el oxígeno disuelto en el agua, además de desplazar el aire restante en el volumen muerto de la botella de alimentación.



Figura 2.20 Cultivo de bacterias Anammox en un reactor UASB.



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



*En la vida todas las batallas sirven para enseñarnos algo,
incluso aquellas que perdemos.*

Paulo Coelho

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL LIXIVIADO DE VERTEDERO DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

Para llevar a cabo estos estudios, se emplearon lixiviados procedentes de 2 vertederos de residuos sólidos urbanos diferentes de la provincia de A Coruña.

El primero de ellos será denominado lixiviado bruto de aquí en adelante y se trata del efluente líquido que se recoge de un vertedero de residuos sólidos urbanos, antes de recibir tratamiento alguno.

Los otros 2 lixiviados en realidad son 2 efluentes de una planta de tratamiento de residuos sólidos urbanos: el lixiviado I es el efluente de la EDAR del lixiviado del vertedero, y el lixiviado II es el efluente de la digestión anaerobia de los residuos sólidos urbanos.

3.1.1. Caracterización del lixiviado bruto

En el vertedero del que procede el lixiviado bruto existen zonas clausuradas junto a otras en las que continúa el vertido de residuos. El actual sistema de tratamiento del lixiviado cuenta básicamente una unidad de ósmosis inversa, resultando un sistema muy eficaz pero muy caro para su aplicación como tratamiento único. El concentrado que sale de la unidad de ósmosis inversa se recircula al vertedero. Las muestras de lixiviado se tomaron de la canalización de drenaje del vertedero, en un punto anterior a la línea de tratamiento del mismo. En la Tabla 3.2 se detalla la caracterización de este lixiviado.

Se realizó una caracterización inicial del lixiviado, previa al comienzo de los ensayos, en la que se obtuvo una DQO de 9,98 g/L y una relación DBO_5/DQO de 0,35. Dada la edad del vertedero y las características del lixiviado, tales como una elevada concentración de DQO y amonio y una relación DBO_5/DQO de 0,32-0,35, los lixiviados que se generan pueden

considerarse maduros de acuerdo con Alvarez-Vazquez *et al.* (2004), lo que indica que para eliminar la materia orgánica presente no será suficiente un tratamiento biológico. La relación DBO/DQO apenas supera la mínima aconsejable para aplicar un tratamiento biológico eficaz (0,3), de modo que se optó por este sistema de tratamiento para el lixiviado, por su bajo coste con respecto a otros procesos como los físico-químicos o los procesos de oxidación avanzada, siendo necesaria su combinación con otros procesos.

De esa misma muestra inicial de lixiviado, se realizó un análisis cuantitativo de los metales presentes, que se detalla en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Análisis cuantitativo de cationes presentes en el lixiviado de vertedero.

Catión	Concentración (mg/L)	Catión	Concentración (mg/L)
Na	3900	Cu	0,067
Mg	54	Zn	1,91
K	2122	AS	0,72
Ca	17,1	Se	0,041
B	1,51	Cd	0,0056
Al	1,32	Sn	0,098
Cr	0,45	Ba	3,7
Fe	4,3	Hg	0,0017
Mn	0,51	Pb	0,0435
Ni	0,282		

Se trabajó con lixiviado procedente de 3 tomas de muestra distintas, realizadas entre febrero y diciembre de 2005 (muestra 1, 2 y 3, en la Tabla 3.2). En cada una de ellas, se tomaron varias garrafas de lixiviado que se almacenaron en una cámara frigorífica a 4°C hasta su utilización y que se caracterizaron antes de emplearlas en los ensayos.

La caracterización del lixiviado empleado se muestra en la Tabla 3.2, de la que destacan principalmente las altas concentraciones de materia orgánica (8,48-13,33 g DQO/L) y de amonio (3,02-4,47 g N/L). Los valores que se observan en la Tabla 3.2 para cada muestra, son el promedio de los resultados obtenidos al caracterizar cada una de las garrafas.

Tabla 3.2 Caracterización del lixiviado: valores medios de las muestras empleadas en los ensayos.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
DQO (g/L)	8,48	13,33	10,58
COD (g/L)	3,69	4,67	3,83
CI (g/L)	4,07	3,51	2,42
Alcalinidad (g CaCO ₃ /L)	17,15	19,14	15,69
pH	8,18	8,41	8,28
N-NH ₄ ⁺ (g/L)	3,02	4,47	3,76
NTK (g/L)	5,02	4,97	3,74
SST (g/L)	0,51	0,33	0,21
SSV (g/L)	0,45	0,30	0,16

3.1.2. Caracterización del efluente procedente de una planta de tratamiento de lixiviado de vertedero

Como se comentó anteriormente, el lixiviado I es el efluente de la EDAR del lixiviado del vertedero. Dicha EDAR consiste en una unidad anóxica en la que tiene lugar la pre-desnitrificación, y 2 unidades aerobias, en las que se produce la nitrificación (ver Figura 3.1). De la segunda unidad aerobia sale una recirculación a la unidad anóxica, para que pueda tener lugar la pre-desnitrificación. Al final de la línea de tratamiento, hay una unidad de ultrafiltración de la que se recircula parte del concentrado a la cabeza de planta. Las muestras del lixiviado pretratado biológicamente se tomaron a la salida del tratamiento biológico, antes de su entrada en la unidad de ultrafiltración.

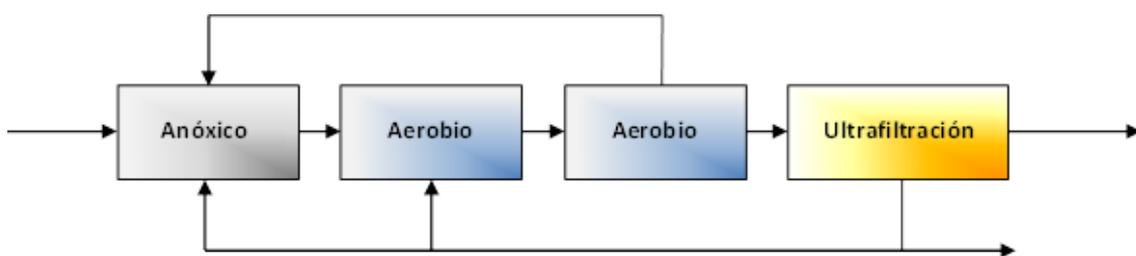


Figura 3.1 Esquema de la planta de tratamiento de lixiviado.

En cuanto al lixiviado II, se trata del efluente de los digestores anaerobios de la planta de tratamiento de los residuos sólidos urbanos.

Como se comentó anteriormente, las muestras del lixiviado I se tomaron antes de la unidad de ultrafiltración, por lo que contenían sólidos en suspensión. Lo mismo ocurría con las muestras de lixiviado II. Para eliminar los sólidos, se empleó en un principio una filtración a

vacío empleando como filtro papel de laboratorio. Este método fue ineficaz, debido a que los poros del papel se tupían rápidamente, por lo que se decidió centrifugar las muestras para separar los sólidos del efluente.

La caracterización de los efluentes de la planta de tratamiento de residuos sólidos urbanos se muestra en el artículo titulado “Optimization of the landfill leachate treatment by the Fenton process”, publicado en el año 2013 en la revista *Water and Environment Journal*, **27**, 120-126, el cual se presenta como ANEXO B de la presente memoria.

3.2. TRATAMIENTO ANAEROBIO DEL LIXIVIADO DE VERTEDERO

El tratamiento anaerobio del lixiviado se llevó a cabo en un reactor tipo UASB descrito anteriormente en el apartado 2.2.1 (ver Figura 2.12) del capítulo MATERIALES Y MÉTODOS. Durante el experimento se mantuvo el tiempo de retención hidráulica (TRH) en 1,99 días, aumentando paulatinamente la velocidad de carga orgánica (VCO). El lixiviado alimentado al reactor se diluyó con agua de grifo, partiendo de una dilución 1/9, y disminuyendo progresivamente esta dilución hasta alimentar finalmente con lixiviado bruto (ver Tabla 3.3). De este modo, la VCO se fue aumentando desde 0,43 hasta 6,77 g DQO/L·d. Debido a la influencia que ejerce el pH del medio sobre la actividad bacteriana, cuyo rango óptimo se encuentra entre 6,5 y 7,5 en el caso de bacterias anaerobias, la elevada alcalinidad presente en el lixiviado y sus altos valores de pH, por encima de 8 (ver Tabla 3.2), fue necesario bajar el pH a la alimentación del reactor con ácido clorhídrico comercial al 37%.

Durante la operación del reactor, se fue variando la VCO aplicada, manteniendo el caudal y el TRH constantes, diferenciando nueve periodos, como se indica en la Tabla 3.3. La puesta en marcha (periodo I) se llevó a cabo con lixiviado bruto diluido 1/9 con agua de grifo, lo que supuso una VCO de 0,43 g DQO/L·d. La VCO aplicada al reactor se fue aumentando progresivamente reduciendo la dilución del lixiviado, hasta el empleo de lixiviado bruto (periodo IX), aplicando una VCO de 5,39-6,77 g DQO/L·d. El fuerte incremento de la VCO en el periodo IX, en el que se alimentó el reactor con lixiviado sin diluir, con respecto al periodo VIII, en el cual se diluyó a la mitad, se debe a que se emplearon lixivios procedentes de tomas de muestra distintas. Durante todo el ensayo la alimentación se mantuvo refrigerada en nevera en torno a los 4°C.

Tabla 3.3 Concentraciones de DQO y VCO empleadas en la alimentación del reactor anaerobio en los diferentes periodos de operación.

Periodo	Días de operación	Factor de dilución del lixiviado	DQO (g/L)	VCO (g DQO/L·d)
I	0-13	1/9	0,86	0,43
II	13-29	1/8	1,22	0,61
III	29-51	1/7	1,12-1,29	0,55-0,64
IV	51-62	1/6	1,39	0,69
V	62-142	1/5	1,40-1,84	0,70-0,93
VI	142-167	1/4	1,89-2,16	0,95-1,08
VII	167-184	1/3	2,52-2,74	1,26-1,38
VIII	184-195	1/2	4,00	2,00
IX	195-233	sin diluir	10,73-13,47	5,39-6,77

3.2.1. Eficacia del tratamiento anaerobio respecto a la eliminación de la materia orgánica

Como se muestra en la Figura 3.2-A, el porcentaje de eliminación de DQO alcanzó valores medios entre 29,5 y 41,3%, al aplicar velocidades de carga entre 0,61 y 1,08 g DQO/L·d (periodos del II al VII), disminuyendo progresivamente al seguir aumentando la velocidad de carga hasta 5,39-6,77 g DQO/L·d, periodo IX, en el que se obtuvo un porcentaje medio de eliminación de un 12,8%. Siguiendo una tendencia similar a la observada para la eliminación de DQO, los porcentajes de eliminación de COD oscilaron entre un mínimo del 17,3% y un máximo del 56,8% hasta el periodo VII. En los periodos VIII y IX el porcentaje de eliminación disminuyó progresivamente desde un 49,2% hasta alcanzar un valor de 4,3%, tras ser alimentado el reactor con lixiviado bruto.

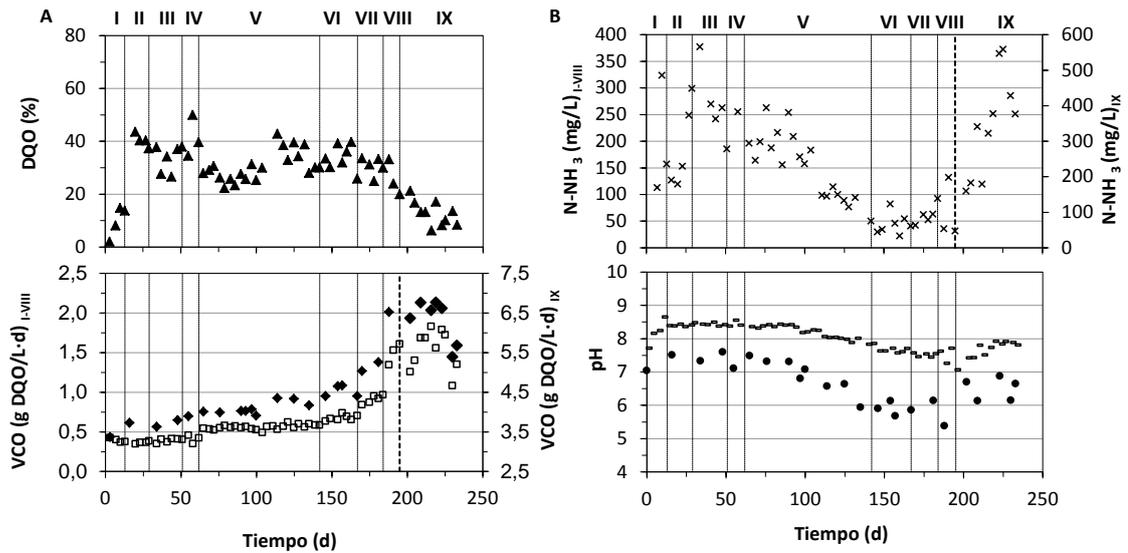


Figura 3.2-A. Velocidades de carga orgánica en el influente (◆) y el efluente (□) y porcentajes de eliminación de DQO (▲); B. pH en el influente (●) y efluente (◐) y concentraciones de amoníaco libre (X).

Este descenso en la eficacia de eliminación de materia orgánica sugiere la presencia de algún compuesto inhibidor que disminuye la actividad bacteriana. Para descartar algún fenómeno de inhibición de la fase metanogénica se evaluó la acumulación de ácidos grasos volátiles. A lo largo de todo el estudio no se observó acumulación de ácidos grasos, manteniéndose la concentración de ácido acético por debajo de 10 mg/L. Las concentraciones de ácido propiónico y butírico no superaron los 3 mg/L a lo largo de todo el ensayo. Por tanto, no existen indicios de inhibición en la fase metanogénica, lo que indica que la inhibición afectaría a la fase acidogénica.

3.2.2. Efecto del pH del lixiviado sobre la eficacia del sistema

A lo largo de todo el periodo de operación, el pH en el efluente aumentó con respecto al pH presente en la alimentación. Este aumento de pH en el efluente podría deberse a una acumulación de alcalinidad en el medio, debida a la disolución del CO₂ formado en el reactor como subproducto de la metanogénesis. En la Figura 3.2-B se muestra la evolución del pH en la alimentación, así como en el efluente durante el experimento.

Tal como se comentó anteriormente, el pH óptimo para el proceso anaerobio se encuentra entre 6,5 y 7,5, por lo que en un principio se redujo el pH de la alimentación del reactor en torno a 7,5. Durante los cuatro primeros periodos de operación, y parte del quinto, el pH del efluente alcanzó valores entre 8,16 y 8,65, de modo que para evitar la acumulación de amoníaco libre (ver apartado 3.2.3) se optó por bajar el pH a la alimentación a un valor de

6,5. En el quinto periodo, el valor medio de pH del efluente se redujo a un 8,19, aún por encima del valor óptimo, por lo que se redujo el pH a las alimentaciones a un valor en torno a 6. De este modo, con valores de pH en el influente entre 5,94 y 6,64, se obtuvo un valor medio de pH en el efluente de 7,95.

En los periodos VI, VII y VIII, se redujo el pH en torno a 5,5, obteniéndose un valor medio de 7,54 en el efluente para este intervalo. Finalmente, en el periodo IX, en el que el reactor se alimentó con el lixiviado bruto, se mantuvo el pH entre 6,13 y 7,47, con un valor medio de 6,59, dada la elevada alcalinidad presente (entre 15,69 y 20,10 g CaCO₃/L), y el efecto tamponante de la misma. En este periodo, los valores de pH para el efluente oscilaron entre 7,42 y 7,92, alcanzándose un valor medio de 7,73. Por tanto, el descenso observado en el porcentaje de eliminación de DQO desde la mitad del periodo V hasta el final del periodo VIII no parece deberse a los altos valores de pH en el reactor, ya que éste fue disminuyendo al ajustar el pH de la alimentación a valores cada vez más bajos.

3.2.3. Efecto del amoníaco libre sobre la eficacia del sistema

En la Tabla 1.3, se muestran las concentraciones de algunos contaminantes inorgánicos que resultan inhibitorias para el proceso anaerobio. Entre estas sustancias se encuentra el amonio, que resulta fuertemente inhibidor a concentraciones superiores a 3 g/L. Debido al alto contenido de nitrógeno en el lixiviado bruto, con valores que superan esa concentración (ver Tabla 3.2), el amonio también podría ser causante de inhibición.

Durante la puesta en marcha se obtuvieron valores de amonio en el efluente que oscilaron entre 0,47 y 1,59 g N/L. A partir del periodo III hasta el VI la concentración media se situó en torno a 0,7 g N/L, con valores comprendidos entre 0,5 y 1,0 g N/L. A partir del periodo VI y hasta el VIII la concentración de amonio en el influente se mantuvo entre 0,80 y 1,55 g N/L, mientras que en el efluente se observó un ligero aumento debido a la hidrólisis del nitrógeno orgánico, alcanzándose valores entre 0,41 y 2,10 g/L. En el periodo IX la concentración de amonio osciló entre 3,19 y 6,02 para el influente, y entre 3,28 y 5,75 g N/L para el efluente.

Cuando se habla de inhibición por amonio se suele considerar que la forma no ionizada, el amoníaco, es la más tóxica. El pH del sistema es crucial en el equilibrio entre el amonio y el amoníaco, ya que puede provocar el desplazamiento del mismo en un sentido u otro, acumulándose uno de ellos. Las altas concentraciones de amonio, sumadas a los altos valores de pH y a una temperatura de 37°C, conllevó la acumulación de amoníaco libre en el medio, alcanzando valores de hasta 558,60 mg N/L (ver Figura 3.2-B).

El descenso del pH de la alimentación, realizado desde el día de operación 111 (periodo V), dio lugar a un descenso de la concentración de amoníaco libre, el cual concuerda con el aumento del porcentaje de eliminación de la materia orgánica (ver Figura 3.2-A). Sin embargo, ese descenso hasta pH en torno a 6, no conllevó un aumento progresivo de la eficacia de eliminación de DQO en los periodos VI, VII y VIII, y el amoníaco libre se mantuvo más o menos constante en torno a 50 mg N/L. Por el contrario, en el periodo IX la concentración de amoníaco libre alcanzada en el medio fue aumentando desde 159,4 hasta 558,6 mg N/L. De Baere *et al.* (1984) observaron la inhibición del tratamiento anaerobio en presencia de altas concentraciones de amonio que superen los 3 g/L combinados con pH superiores a 7,4, considerando que las concentraciones de amoníaco libre superiores a 80-100 mg N/L ejercen efectos inhibitorios parciales y reversibles.

3.2.4. Otros posibles causantes de la inhibición del proceso anaerobio

El proceso anaerobio es muy sensible a la presencia de compuestos tóxicos o inhibidores, de modo que es posible que algún componente del propio lixiviado pudiese actuar como tal una vez superada una determinada concentración. Es por ello por lo que el descenso progresivo en la eficacia de eliminación de DQO en los periodos VI, VII y VIII, la concentración relativamente baja de amoníaco libre y los valores de pH en el reactor, aceptables para las poblaciones bacterianas implicadas, parecen indicar que algún contaminante presente en el lixiviado ejerce un efecto inhibitorio que se manifiesta al reducir la dilución de la alimentación, al ir aumentando así su concentración.

En la Tabla 1.3 se muestran las concentraciones de algunos metales que resultan inhibitorias para el proceso anaerobio. Las concentraciones de Zn y Na de 1,91 mg/L y 3900 mg/L, respectivamente, presentes en el lixiviado (ver Tabla 3.1), podrían ser causantes de cierta inhibición, de acuerdo con los valores reflejados en dicha tabla.

3.2.5. Efecto del TRH sobre la eficacia del proceso anaerobio

Se llevó a cabo un décimo ensayo con el objetivo de mejorar el rendimiento del proceso metanogénico al alimentar el reactor con lixiviado bruto (ver Figura 3.3 periodo X). Para ello, se aumentó el TRH con respecto a los periodos I-IX, disminuyendo así la VCO aplicada en torno a 2,24 g DQO/L·d. Durante 41 días se alimentó el reactor anaerobio con lixiviado bruto, empleando un caudal medio de 1,6 L/d y un tiempo de retención hidráulico medio de 5,14 días. El pH del influente se mantuvo entre 6,32 y 7,70 durante todo el periodo de operación. En el efluente, se obtuvieron valores de pH que oscilaron entre 7,66 y 8,18, con una media de 7,90.

Como se puede observar en la gráfica, no hubo ninguna mejoría en el porcentaje de eliminación de materia orgánica tras aumentar el TRH. El porcentaje de eliminación de DQO se mantuvo inicialmente entre un 13,9 y un 18,7% y, del mismo modo que para el periodo anterior (periodo IX), no se superó el 20% de eliminación.

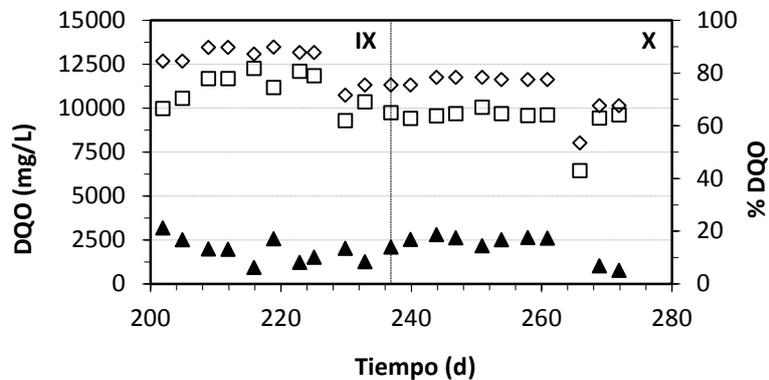


Figura 3.3 Evolución de las concentraciones de DQO en el influente (◇) y el efluente (□) del reactor anaerobio, así como el porcentaje de eliminación de DQO (▲), alimentando el reactor con lixiviado bruto: IX. con un TRH de 1,99 días; y X. con un TRH de 5,15 días.

Para comprobar si hubo inhibición en la etapa metanogénica, se analizaron los AGV presentes durante este periodo tanto en el influente, como en el efluente. Se obtuvieron concentraciones de ácido acético entre 13,88 y 190,94 mg/L en el influente, y entre 7,12 y 101,23 mg/L en el efluente. En el caso de ácido propiónico y butírico, en el influente no se superaron los 24,09 y 41,55 mg/L, respectivamente. Las concentraciones obtenidas para el efluente fueron mucho menores y se mantuvieron por debajo de los 3 mg/L en ambos casos. Estos resultados indican que la inhibición afecta a alguna etapa previa a la metanogénesis: a la hidrólisis, a la acidogénesis o a ambas.

3.3. TRATAMIENTO INTEGRADO ANAEROBIO - OZONO - ANAEROBIO

Una vez realizado el estudio del tratamiento anaerobio del lixiviado de vertedero, y teniendo en cuenta que los porcentajes de eliminación de materia orgánica obtenidos se situaron en torno al 40%, se estudió la combinación de este sistema anaerobio con un proceso químico, pretendiendo mejorar la eficacia del tratamiento anaerobio al aumentar la biodegradabilidad del lixiviado pretratado biológicamente, basándose en que muchos productos de oxidación de compuestos refractarios son fácilmente biodegradables. Por ello, se empleó el proceso de ozonación para llevar a cabo la oxidación parcial de la materia orgánica en lugar de su mineralización, incorporando posteriormente el agua ozonada al reactor anaerobio. De este modo se evaluó la capacidad de eliminación de los compuestos obtenidos en la ozonación, así como la biodegradabilidad anaerobia del lixiviado ozonado.

El efluente anaerobio obtenido durante el periodo V, en el que el reactor fue alimentado con una velocidad de carga de 0,70-0,93 g DQO/L·d, fue sometido a un proceso de ozonación. Tras realizar diferentes ensayos variando las dosis de ozono y el tiempo de contacto de la muestra con el mismo (ver apartado 3.4.2), se tomaron como condiciones óptimas para la oxidación parcial del efluente anaerobio 20 minutos de tiempo de contacto y 34,99 mg O₃/L·min como dosis de ozono.

El efluente anaerobio alimentado al reactor de ozonación contenía 1,53 g DQO/L, 0,73 g C/L, 0,068 g DBO₂₀/L, con una relación DBO₂₀/DQO de 0,04. El efluente ozonado obtenido se caracterizó por concentraciones de 1,37 g DQO/L, 0,62 g C/L y DBO₂₀ de 0,52 g/L, siendo la relación DBO₂₀/DQO de 0,38.

El reactor anaerobio empleado en el estudio anterior (Apartado 3.2), fue alimentado con el efluente ozonado, operando con un caudal de 0,39 L/d y un TRH de 2,05 días. La VCO

aplicada osciló entre 0,64 y 0,67 g DQO/L-d. Tras 10 días de operación, la carga orgánica en el efluente se mantuvo en un valor medio de 0,53 g DQO/L-d.

El pH del efluente ozonado alimentado al reactor se mantuvo entre 7,37 y 7,72, oscilando en el efluente del reactor entre 7,63 y 8,01, con un valor medio de 7,84.

Como se indicó anteriormente, los valores medios de DQO y COD en el influente fueron 1,37 g/L y 0,62 g/L, respectivamente, manteniéndose en el efluente durante el periodo estacionario en un valor medio de 1,15 g DQO/L, siendo el porcentaje medio de eliminación de 15,8%, con valores que oscilaron entre 11,4 y 18,3%.

En este caso, tampoco se observaron acumulaciones de ácidos grasos volátiles en el reactor, obteniéndose en el efluente valores de ácido acético comprendidos entre 12,90 y 5,77 mg/l. El efluente final obtenido fue caracterizado, obteniéndose 1,22 g DQO/L, 0,41 g C/L, 0,07g DBO₂₀/L y una relación DBO₂₀/DQO de 0,06.

La concentración de amonio en el influente se mantuvo entre 0,85 y 1,08 g N/L, mientras que en el efluente se obtuvo un valor medio de 0,96 g N/L, una vez alcanzado el estado estacionario. Al igual que en el ensayo anaerobio, y teniendo en cuenta las concentraciones de amonio, los valores de pH del medio y la temperatura de operación (37°C), se determinó la concentración de amoníaco libre. Los valores de amoníaco libre oscilaron entre 66,03 y 136,54 mg N/L, por lo que podría ejercer efectos inhibitorios en el sistema.

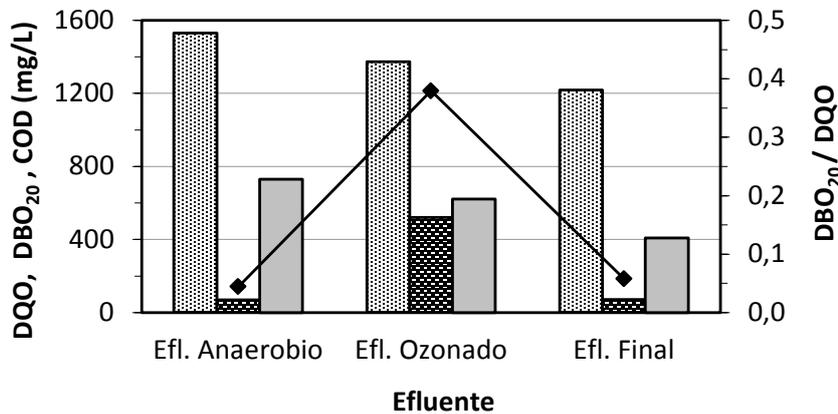


Figura 3.4 Concentraciones de DQO (▨), DBO₂₀ (▩) y COD (■) en el eje principal, y relación DBO₂₀/DQO (◆) en el eje secundario, presentes en el efluente anaerobio, en el efluente ozonado y en el efluente ozonado tratado anaeróticamente.

Tal como se muestra en la Figura 3.4, después del tratamiento anaerobio, la DBO_{20} disminuyó desde 520,00 hasta 70,25 mg/L, valor similar al obtenido en el efluente anaerobio sin ozonar, lo que indica que toda la materia biodegradable generada en el proceso de ozonación fue eliminada en el reactor anaerobio. Esto sugiere que la DQO presente en el efluente final del reactor anaerobio, está compuesta de materia orgánica recalcitrante que no fue oxidada durante la ozonación. Esto podría deberse a que la dosis de ozono o el tiempo de contacto empleados en la ozonación no fueron suficientes, por lo que sería necesario ajustar de un modo más preciso las condiciones de ozonación a emplear, aunque ello suponga que el porcentaje de mineralización en la ozonación aumente.

El tratamiento combinado anaerobio-ozono-anaerobio supuso, por tanto, una eliminación de un 50% de DQO, frente al 41,3% obtenido en el proceso anaerobio, con respecto al lixiviado diluido 1/5 en el periodo V, en el que se aplicaban velocidades de carga entre 0,70-0,93 g DQO/L·d.

3.4. APLICACIÓN DE LA OZONACIÓN PARA MEJORAR LA BIODEGRADABILIDAD DEL LIXIVIADO

Para llevar a cabo los ensayos de ozonación, se emplearon el equipo y las condiciones generales de temperatura, caudal y volumen de muestra descritos anteriormente en el apartado 2.2.2 del capítulo MATERIALES Y MÉTODOS.

En estos ensayos se evaluaron diferentes condiciones de ozonación, variando la concentración de ozono en la corriente de gas, la dosis y el tiempo de contacto del ozono con el lixiviado. Del mismo modo, se evaluaron diferentes configuraciones que permitan combinar la ozonación con el tratamiento anaerobio del lixiviado. Para ello, se sometieron al proceso de ozonación el lixiviado bruto, el efluente del reactor anaerobio alimentado con lixiviado diluido 1/5 y el efluente del reactor anaerobio alimentado con lixiviado bruto.

3.4.1. Estudio del efecto de la ozonación sobre el lixiviado bruto

En este estudio, se evaluó el efecto de la ozonación sobre el lixiviado bruto, aplicando una dosis media de ozono de 38,72 mg O₃/L·min, y variando el tiempo de contacto entre 15 y 60 minutos.

Los **resultados** experimentales y su **discusión** se recogen en el artículo titulado “Application of anaerobic and ozonation processes in the landfill leachate treatment”, publicado en el año 2006 en la revista *Water Practice & Technology* **1** (3), doi:10.2166/WPT.2006054, el cual se presenta como ANEXO A de la presente memoria.

3.4.2. Estudio del efecto de la ozonación sobre el lixiviado diluido pretratado anaeróbicamente

En este estudio se evaluó el efecto de la ozonación sobre el efluente del reactor anaerobio, cuyos resultados se comentan en el apartado Tratamiento anaerobio del lixiviado de vertedero de este capítulo, aplicando diferentes dosis de ozono y tiempos de contacto. El efluente empleado fue obtenido durante el periodo V de operación, en el cual dicho reactor fue alimentado con lixiviado diluido 1/5.

En un primer ensayo, se empleó una dosis media de ozono de 34,99 mg O₃/L·min, y se varió el tiempo de contacto entre 10 y 120 minutos, para evaluar el efecto que éste ejerce en cuanto a la biodegradabilidad del lixiviado y la eliminación de materia orgánica.

Los **resultados** experimentales y su **discusión** se recogen en el artículo titulado “Application of anaerobic and ozonation processes in the landfill leachate treatment”, publicado en el año 2006 en la revista *Water Practice & Technology* **1** (3), doi:10.2166/WPT.2006054, el cual se presenta como ANEXO A de la presente memoria.

En el segundo estudio, se fijó el tiempo de contacto en 20 minutos, tiempo de contacto considerado óptimo de acuerdo con los resultados del ensayo anterior, variando la dosis de ozono desde 5,97 hasta 50,36 mg O₃/L·min.

En vista de los resultados, la DBO_f y la relación DBO_f/DQO aumentaron considerablemente al aplicar dosis menores a la empleada en el estudio anterior, con una media de 34,99 mg O₃/L·min (ver Figura 3.5-A). Esto indica que las dosis bajas de ozono y tiempos cortos de contacto favorecen el aumento de la biodegradabilidad frente a la mineralización. Si analizamos la Figura 3.5-A, donde se han incluido los valores de DQO, DBO_f y DBO_f/DQO correspondientes a la dosis 32 mg O₃/L·min obtenidos en el primer estudio, parece lógico pensar que el descenso de la DBO_f y de la relación DBO_f/DQO para la dosis de 29,18 mg O₃/L·min pueda deberse a algún error experimental en la determinación de la DBO.

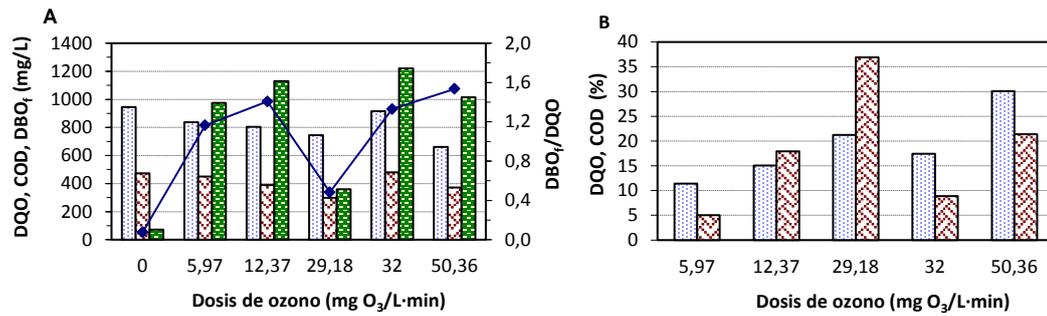


Figura 3.5 Resultados obtenidos al aplicar diferentes dosis de ozono con el tiempo de contacto constante de 20 minutos. A. Concentraciones de DQO_s (■), COD (◆), DBO_f (■) y relación DBO_f/DQO (◆); los valores correspondientes a la dosis de 32 mg O₃/L·min fueron obtenidos en el estudio anterior (20 minutos). B. Porcentajes de mineralización en función de la DQO_s (■) y el COD (◆).

3.4.3. Estudio del efecto de la ozonación sobre el lixiviado bruto pretratado anaeróbicamente

En este estudio se evaluó el efecto de la ozonación sobre el efluente del reactor anaerobio, cuyos resultados se comentan en el apartado 3.2 de este capítulo, aplicando diferentes dosis de ozono y tiempos de contacto. El efluente empleado fue obtenido durante el periodo IX de operación, en el cual dicho reactor fue alimentado con lixiviado bruto.

Las condiciones empleadas en este estudio son similares a las del estudio anterior, con dosis de ozono entre 5,00 y 59,28 mg O₃/L·min y un tiempo de contacto de 20 minutos. El objetivo es simular las condiciones aplicadas al lixiviado diluido pretratado anaeróbicamente, en el tratamiento del efluente del reactor anaerobio alimentado con lixiviado bruto. En ninguna de las dosis estudiadas se detectó ozono en la corriente de gas de salida del reactor, debido a que todo el ozono aplicado al sistema fue consumido en el proceso, lo que indica una limitación de ozono. Al aumentar la dosis de ozono en la corriente de entrada fue aumentando el porcentaje de mineralización hasta un máximo de un 14,4% DQO, obtenido para la dosis más alta (59,28 mg O₃/L·min). El porcentaje de eliminación de COD se mantuvo por debajo de un 6,5% para todas las dosis. A pesar de la baja mineralización, apenas se logró un aumento en la relación DBO_f/DQO desde 0,12 del efluente inicial, hasta 0,16 para las dosis de 12,36 y 15,17 mg O₃/L·min. La DBO_f también aumentó ligeramente para las dosis citadas, desde 1240 mg/L del efluente anaerobio hasta 1535-1560 mg/L, disminuyendo posteriormente a valores en torno al inicial al aplicar dosis mayores (50,36 y 59,28 mg O₃/L·min).

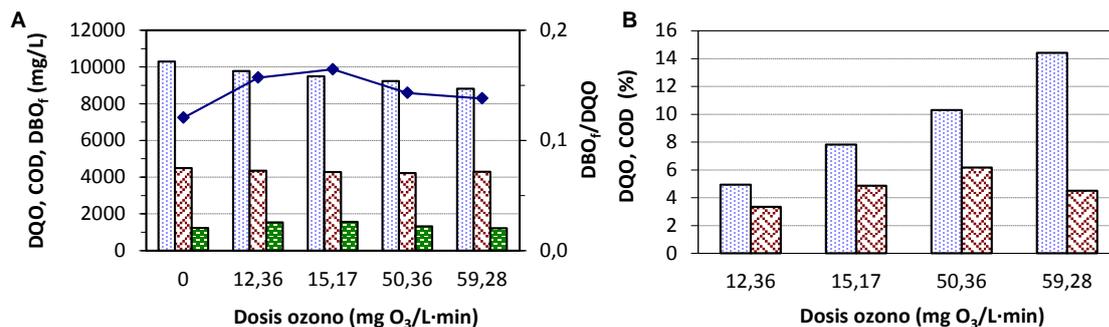


Figura 3.6 Resultados obtenidos al aplicar diferentes dosis de ozono con el tiempo de contacto constante de 20 minutos. A. Concentraciones de DQO₅ (■), COD (■), DBO_f (■) y relación DBO_f/DQO (◆). B. Porcentajes de mineralización en función de la DQO₅ (■) y el COD (■).

En el último estudio se mantuvo la dosis en $51,11 \pm 0,97$ mg O₃/L-min y se varió el tiempo de contacto entre 45 y 120 minutos. No se detectó ozono en la corriente de gas de salida del reactor hasta que transcurrieron 40 minutos, debido a lo cual el primer ensayo realizado fue de 45 minutos, evitando así posibles limitaciones por ozono. En la Figura 3.7 se representan las concentraciones de DQO, COD y DBO_f para las muestras de agua ozonadas a diferentes tiempos de contacto, así como los porcentajes de mineralización como DQO y COD. La materia orgánica se vio reducida en gran medida desde el primer tiempo de contacto (45 minutos), obteniéndose porcentajes de eliminación entre 17,7-27,9% DQO y 26,6-33,2% COT, para tiempos de contacto entre 45 y 120 minutos. La concentración de DBO_f apenas varió, así como la relación DBO_f/DQO que pasó de un valor de 0,16 en el efluente anaerobio de partida hasta un 0,23 obtenido para 120 minutos de tiempo de contacto.

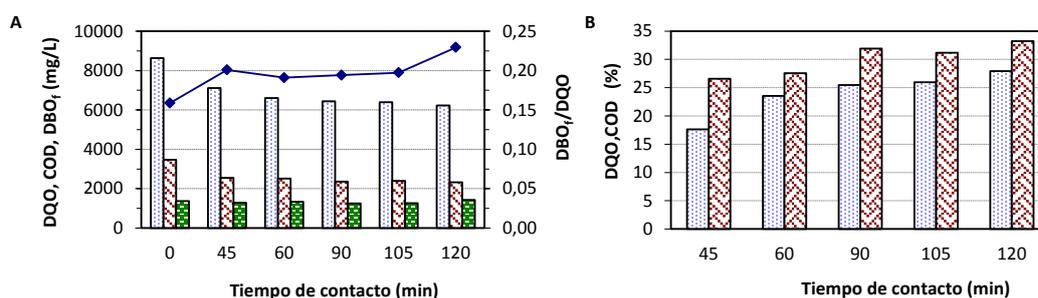


Figura 3.7 Resultados obtenidos al aplicar dosis de $51,11 \pm 0,97$ mg O₃/L-min frente al tiempo de contacto. A. Concentraciones de DQO₅ (■), COD (■), DBO_f (■) y relación DBO_f/DQO (◆). B. Porcentajes de mineralización en función de la DQO₅ (■) y el COD (■).

3.5. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FENTON PARA EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADO DE VERTEDERO

En este estudio se evaluó la eficacia del proceso Fenton sobre el lixiviado de vertedero pretratado biológicamente. En este estudio se emplearon 2 muestras distintas de lixiviado pretratado (ver apartado 3.1.2), Para llevar a cabo la optimización del proceso Fenton, se evaluó el efecto de las diferentes condiciones operacionales, tales como el pH de reacción y el de coagulación, las dosis de Fe^{2+} y H_2O_2 y el tiempo de reacción.

Los **resultados** experimentales y su **discusión** se recogen en el artículo titulado “Optimization of the landfill leachate treatment by the Fenton process”, publicado en el año 2013 en la revista *Water and Environment Journal* **27**, 120-126, el cual se presenta como ANEXO B de la presente memoria.

3.6. EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO DEL LIXIVIADO DE VERTEDERO POR COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN

Con el fin de evaluar el tratamiento del lixiviado mediante coagulación-floculación, se realizaron ensayos en los que se estudió el efecto del pH, de la dosis de hierro y del tipo de coagulante. Se empleó tanto lixiviado bruto como efluente del reactor anaerobio tratando lixiviado diluido 1/5. Como coagulantes, se emplearon cloruro de hierro (III) y sulfato de aluminio.

El ensayo del efecto de la dosis de coagulante se realizó añadiendo cantidades crecientes de una disolución del mismo, a distintas alícuotas del lixiviado de estudio. En el caso de los experimentos en los que se varió el pH, este fue ajustado antes de añadir el coagulante. La adición de ácido al lixiviado para el ajuste de pH supuso un descenso de DQO, tenido en cuenta al evaluar la efectividad del coagulante.

3.6.1. Estudio de la coagulación-floculación sobre el lixiviado bruto

Efecto de la dosis de coagulante sin ajuste previo de pH

La concentración de DQO en el lixiviado bruto empleado se situó en torno a 12 g/L. Al realizar el estudio de la dosis de coagulante empleando cloruro de hierro (III), sin ajuste previo de pH, se observó un descenso de la DQO al aumentar la dosis del mismo, alcanzándose eliminaciones de DQO en torno a un 43%, para dosis entre 1400 y 2000 mg/L. El mismo ensayo realizado con sulfato de aluminio dio lugar a porcentajes de eliminación entre un 10 y un 14% para dosis de 500 y 800 mg/L, disminuyendo en torno a un 5% para dosis entre 1400 y 2000 mg/L. El análisis de los sólidos en suspensión corroboró que en el ensayo realizado con sulfato de aluminio se produjo una mala decantación, lo que explica los bajos porcentajes de eliminación de DQO obtenidos.

Efecto del pH empleando la misma dosis de coagulante

Otro de los parámetros estudiados fue el efecto del pH en la coagulación. Para ello, se tomaron muestras de lixiviado a las que se les ajustó el pH a 4 y 6, y con las que se llevaron a cabo los ensayos de coagulación, empleando las mismas dosis de coagulante (700 mg Fe³⁺/L y 1200 mg Fe³⁺/L) que en los ensayos realizados a pH 8,3, pH inicial del lixiviado. En el caso del estudio realizado con 1200 mg Fe³⁺/L, se alcanzó un 47% de eliminación de DQO en las muestras cuyo pH se ajustó a 4, frente al 36% obtenido al pH del lixiviado. Para una dosis de 700 mg Fe³⁺/L también se observaron los mejores resultados para pH 4. En el caso de los ensayos con sulfato de aluminio, también se observaron mejores resultados para las muestras a pH 4, con porcentajes de eliminación en torno a un 31 y un 28,5% para dosis de 1400 y 700 mg Al³⁺/L, respectivamente.

Efecto de la dosis de coagulante a pH 4

Posteriormente, se realizó de nuevo un estudio de la dosis de coagulante, empleando lixiviado con el pH ajustado a 4 (ver Figura 3.8). El empleo del lixiviado con bajo pH supuso un descenso de la dosis óptima de coagulante, ya que se obtuvieron porcentajes en torno a un 44% para dosis desde 1200 hasta 2000 mg Fe³⁺/L. Sin embargo, el estudio realizado con sulfato de aluminio dio lugar a porcentajes de eliminación de DQO de un 22% para dosis entre 1000 y 2000 mg Al³⁺/L. La adición de floculantes no supuso un aumento de la eliminación de DQO.

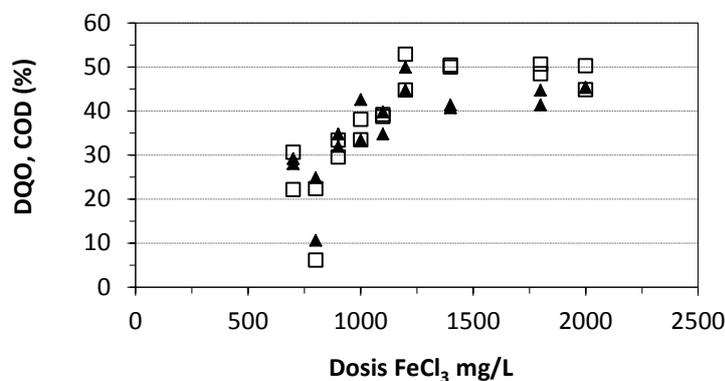


Figura 3.8 Evolución de los porcentajes de eliminación de DQO (▲) y COD (□) al añadir dosis crecientes de cloruro de hierro (III) sobre muestras de lixiviado bruto, al cual se le ajustó previamente el pH a 4.

3.6.2. Estudio de la coagulación-floculación sobre el lixiviado diluido pretratado biológicamente

El lixiviado diluido 1/5 tratado previamente en un reactor anaerobio (ver apartado 3.2 de este capítulo) fue almacenado para realizar los ensayos de coagulación-floculación. La

concentración de DQO de las muestras empleadas en estos ensayos varió entre 700 y 1000 mg DQO/L, dependiendo del ensayo.

Efecto de la dosis de coagulante sin ajuste previo de pH

Al estudiar diferentes dosis de cloruro de hierro, se obtuvieron porcentajes de eliminación de DQO entre 50 y 58%, empleando dosis entre 1400 y 2000 mg Fe^{3+} /L. El mismo ensayo realizado con sulfato de aluminio presentó porcentajes en torno a un 35% y un 46% para dosis de 1400 y 2000 mg Al^{3+} /L. Los resultados se representan en la Figura 3.9.

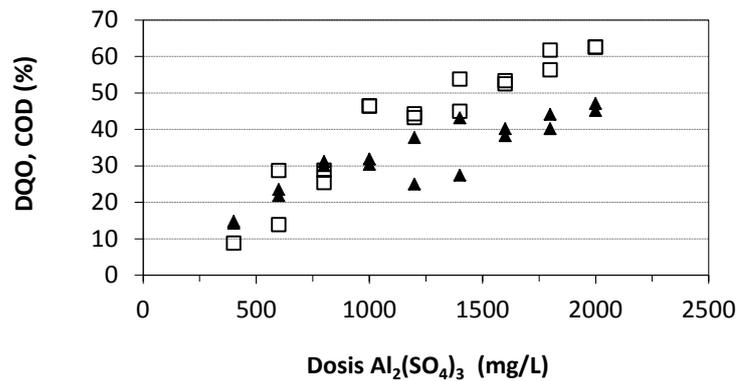


Figura 3.9 Evolución de los porcentajes de eliminación de DQO (▲) y COD (□) al añadir dosis crecientes de sulfato de aluminio sobre muestras de lixiviado diluido 1/5 tratado previamente en un reactor anaerobio, sin ajuste de pH (pH 8,3).

Posteriormente, se realizó un ensayo con 600 mg/L de cloruro de hierro, dosis inferior a la óptima, añadiendo cantidades crecientes de un polielectrolito catiónico, el praestol. El porcentaje de eliminación de DQO empleando una dosis de 600 mg Fe^{3+} /L fue de un 27%, obteniéndose valores de hasta un 36% al emplear volúmenes entre 0,5 y 6 mL de dicho floculante.

3.7. APLICACIÓN DEL PROCESO SHARON AL TRATAMIENTO DE LIXIVIADO DE VERTEDERO

3.7.1. Puesta en marcha y evaluación del reactor Sharon para el tratamiento de aguas con altas cargas de nitrógeno

El cultivo de las bacterias amonio-oxidantes mediante el proceso Sharon se realizó en un reactor aerobio, descrito en el apartado 2.2.5 del capítulo MATERIALES Y MÉTODOS. Se mantuvo a una temperatura media de 37,3°C mediante una camisa de agua, y un TRH medio de 1,46 días. El reactor fue alimentado con agua sintética compuesta de los sustratos necesarios para llevar a cabo el estudio: cloruro amónico (NH_4Cl) y bicarbonato sódico (NaHCO_3) en una relación molar $\text{HCO}_3^-:\text{NH}_4^+$ ratio of 4:3, 1 mL/L de micronutrientes (Eiroa *et al.*, 2004) y 250 mL/L de macronutrientes, de composición: 0,24 g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,50 g/L de KH_2PO_4 ; 2,00 g/L de NaCl ; y 0,16 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El control de pH por adición de NaHCO_3 , permitió evitar limitaciones por sustrato (fuente de carbono para las AOB).

La puesta en marcha del reactor se realizó con 1 g N-NH_4^+ /L en la alimentación, aumentándose progresivamente la concentración de amonio hasta 2 g N-NH_4^+ /L. En la Figura 3.10 se representan las concentraciones de amonio en el influente y amonio, nitrito y nitrato en el efluente, así como los valores de pH en el interior del reactor, la concentración de amoníaco libre y el porcentaje de oxidación de amonio a nitrito (nitritación). Si se analizan las gráficas, se puede comprobar que tras aumentar la concentración de amonio en el influente a 1,6 g N-NH_4^+ /L, el porcentaje de oxidación a nitrito se ve reducido, manteniéndose por debajo del 50% (Figura 3.10.A). Este hecho puede ser debido al aumento de la concentración de amoníaco libre en el reactor, forma no ionizada que ejerce un efecto inhibitorio sobre las AOB y las NOB.

El aumento de la concentración de amonio en la alimentación, manteniendo el pH por encima de 7 y a temperaturas por encima de los 37°C, supuso el aumento de la concentración de amoníaco libre desde los 12 hasta los 60 mg N-NH₃/L, salvo valores puntuales en torno a 80-90 mg N-NH₃/L. Según Anthonisen *et al.* (1976), se puede observar inhibición por amoníaco libre sobre las bacterias amonio-oxidantes y las nitrito-oxidantes entre 10-150 mg/L y 0,1-1,0 mg/L, respectivamente.

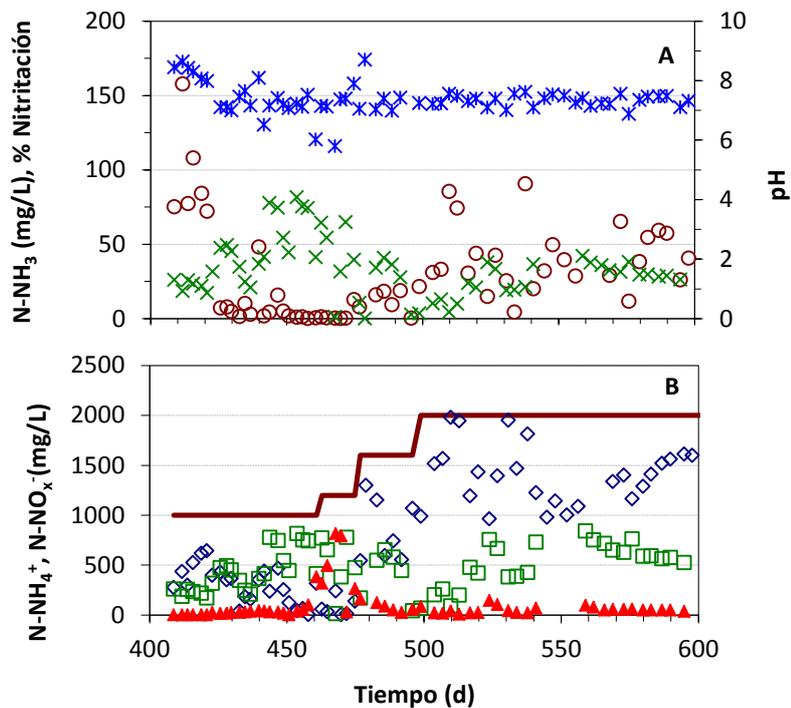


Figura 3.10 A. Evolución del pH en el interior del reactor (★) y el porcentaje de nitrificación (×) y la concentración de N-NH₃ (◇), durante el periodo de operación; B. Evolución de las concentraciones de amonio en el influente (—) y nitrito (□), nitrato (▲) y amonio (◇) en el efluente, durante el periodo de operación.

3.7.2. Aplicación del proceso Sharon en el tratamiento de lixiviado de vertedero

La metodología, los **resultados** experimentales y su **discusión** se recogen en el artículo titulado “The Sharon process in the treatment of landfill leachate”, publicado en el año 2010 en la revista *Water Science & Technology* **61** (1), 47-52, el cual se presenta como ANEXO C de la presente memoria.

3.8. CULTIVO DE BACTERIAS ANAMMOX: BACTERIAS ANAEROBIAS AMONIO-OXIDANTES

3.8.1. Enriquecimiento del lodo en bacterias Anammox

Con el objetivo de enriquecer muestras de biomasa mediante el cultivo de bacterias Anammox a partir de lodo de depuradora, se pusieron en marcha 3 reactores inoculados con lodos de diferente origen, para aumentar la probabilidad de su obtención. Uno de los reactores se inoculó con una mezcla de lodos anóxico y aerobio procedente de la EDAR una industria productora de resinas aminoplásticas; otro se inoculó con lodo aerobio procedente de la EDAR de una factoría de conservas de pescado, y el último se inoculó con una mezcla de lodos anóxico y aerobio procedente de la EDAR de un vertedero de residuos sólidos urbanos en la que se depura el lixiviado.

Durante el periodo de cultivo tiene lugar la variación de la población bacteriana, de forma que se produce la muerte de algunas poblaciones bacterianas por falta de sustrato para su crecimiento celular, y sobreviven las bacterias Anammox y las que se alimentan de los productos de descomposición de las bacterias muertas. De este modo, se pretende enriquecer el lodo en la población bacteriana Anammox.

Durante unos 280 días desde la puesta en marcha, se añadió nitrato a la alimentación, entre 25 y 150 mg N/L, para evitar la reducción del sulfato, presente en la composición de los nutrientes, a sulfuro. El sulfuro es un compuesto muy utilizado en sistemas anaerobios para favorecer el medio reductor, ya que en presencia de oxígeno se oxida a sulfato. Sin embargo, en los cultivos Anammox no se puede emplear, debido a su toxicidad. Por otro lado, la presencia de nitrato en el medio permite degradar mediante desnitrificación la materia orgánica procedente de la muerte celular de otras bacterias.

En la Figura 3.11, en la Figura 3.12 y en la Figura 3.13 se muestra la evolución de los reactores de enriquecimiento de bacterias Anammox. Transcurridos 470 días de operación del reactor inoculado con lodo procedente de la EDAR de la conservera y en torno al día 500 del reactor inoculado con lodo de la EDAR de la industria productora de resinas, y tras observar problemas de flotación de lodo y de inestabilidad del proceso en ambos reactores, se decidió juntar todo el lodo en un mismo reactor. Una vez llevada a cabo la identificación por FISH, se realizó el cambio y se bajó la carga nitrogenada aplicada para evitar la inhibición por nitrito.

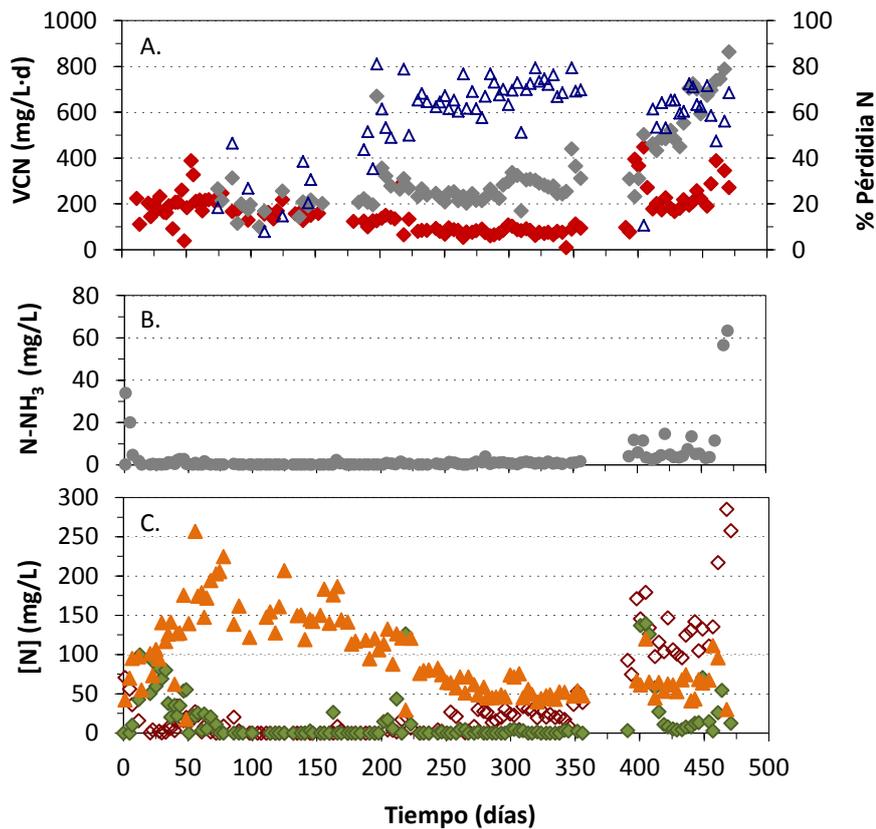


Figura 3.11 Evolución del reactor inoculado con lodo procedente de la EDAR de una industria conservera de pescado. A. velocidades de carga nitrogenada en el influente (♦), velocidades de carga nitrogenada en el efluente (◆) y porcentajes de pérdida de nitrógeno (Δ); B. Concentración de amoníaco libre (●) y C. concentraciones de amonio (◇), nitrito (◆) y nitrato (▲).

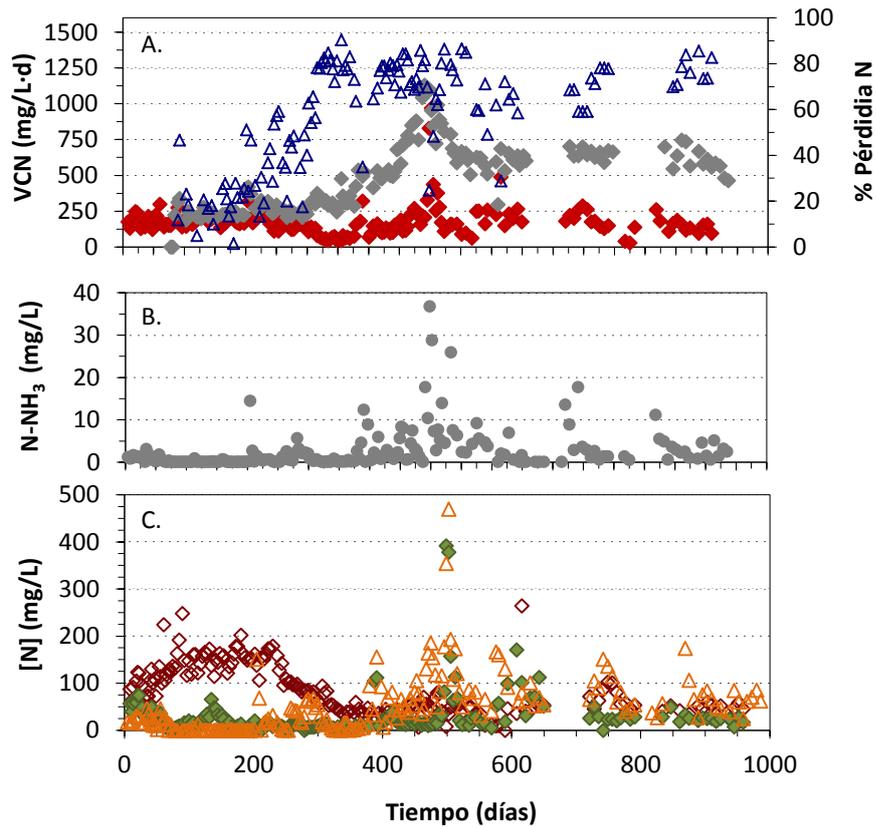


Figura 3.12 Evolución del reactor inoculado con lodo procedente de la EDAR de una industria productora de resinas aminoplásticas. A. velocidades de carga nitrogenada en el influente (\blacklozenge), velocidades de carga nitrogenada en el efluente (\blacklozenge) y porcentajes de pérdida de nitrógeno (\blacktriangle); B. Concentración de amoníaco libre (\bullet) y C. concentraciones de amonio (\blacklozenge), nitrito (\blacklozenge) y nitrato (\blacktriangle).

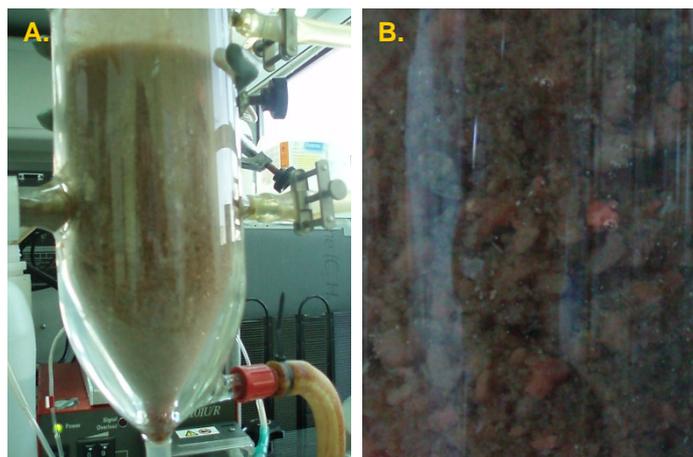


Figura 3.13 Detalle del lecho de dos de los reactores enriquecidos en bacterias Anammox tras 760 días de operación. A. Reactor inoculado con lodo procedente de la EDAR de la industria productora de resinas, y B. Lecho del reactor inoculado con lodo procedente de la EDAR tratando lixiviado de vertedero.

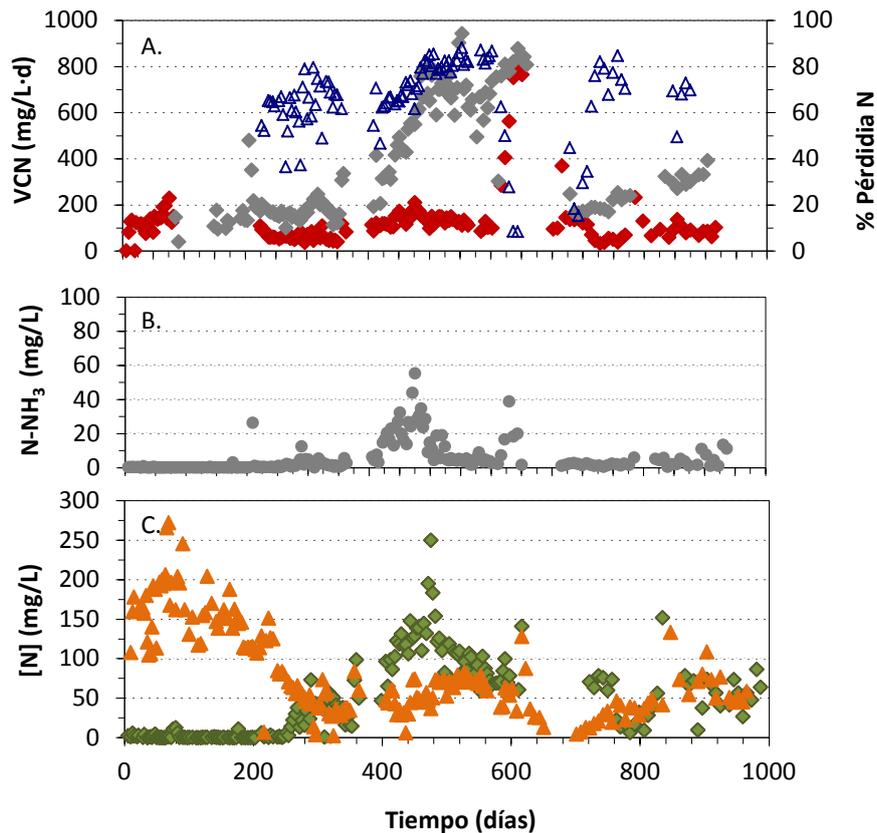


Figura 3.14 Evolución del reactor inoculado con lodo procedente de una planta de tratamiento de lixiviados de vertedero. A. velocidades de carga nitrogenada en el influente (\blacklozenge), velocidades de carga nitrogenada en el efluente (\blacklozenge) y porcentajes de pérdida de nitrógeno (\blacktriangle); B. Concentración de amoníaco libre (\bullet) y C. concentraciones de amonio (\blacklozenge), nitrito (\blacklozenge) y nitrato (\blacktriangle).

3.8.2. Identificación de bacterias Anammox en el lodo enriquecido

A continuación, se muestran las imágenes tomadas con un microscopio de epifluorescencia para la identificación de las poblaciones bacterianas mediante FISH. En la Figura 3.15 se muestran las imágenes del lodo enriquecido procedente del reactor inoculado con biomasa de la EDAR de una industria productora de resinas aminoplásticas; en la Figura 3.16 se muestran las imágenes del lodo enriquecido procedente del reactor inoculado con biomasa de la EDAR tratando lixiviado de vertedero; y en la Figura 3.17 se muestran las imágenes del lodo enriquecido procedente del reactor inoculado con biomasa de la EDAR de una conservera de pescado.

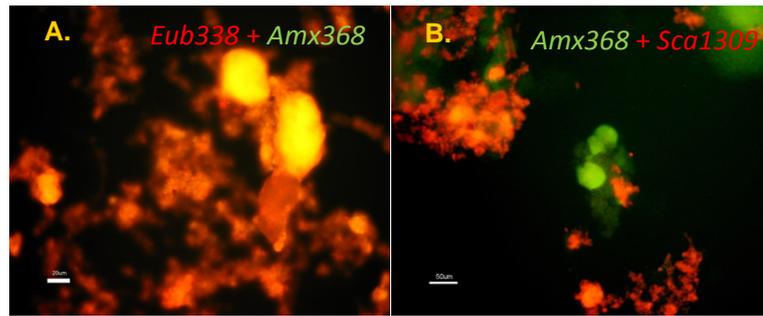


Figura 3.15 Lodo enriquecido procedente de la EDAR de una industria productora de resinas aminoplásticas. A. Identificación *in situ* de bacterias Anammox (en amarillo) por la hibridación simultánea con *Eub338* y *Amx368*. B. Identificación *in situ* de “*Ca. Scalindua*” (en amarillo) por hibridación simultánea con *Amx368* y *Sca1309*, junto a otros géneros de bacterias Anammox (en verde).

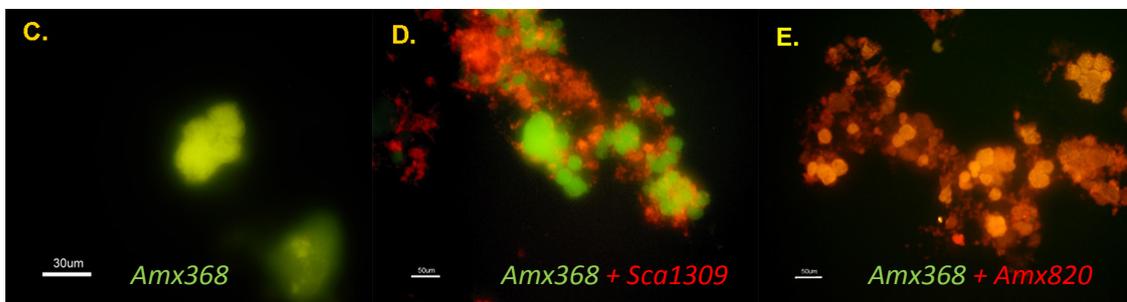


Figura 3.16 Lodo enriquecido procedente de una planta de tratamiento de lixiviado de vertedero. C. Identificación *in situ* de bacterias Anammox por hibridación con *Amx368*. D. Identificación *in situ* de “*Ca. Scalindua*” (en amarillo anaranjado) por hibridación simultánea con *Amx368* y *Sca1309*, junto a otros géneros de bacterias Anammox (en verde). E. Identificación *in situ* de “*Ca. Kuenenia*” y/o “*Ca. Brocadia*” (en amarillo anaranjado) por la hibridación simultánea con *Amx368* y *Amx820*.

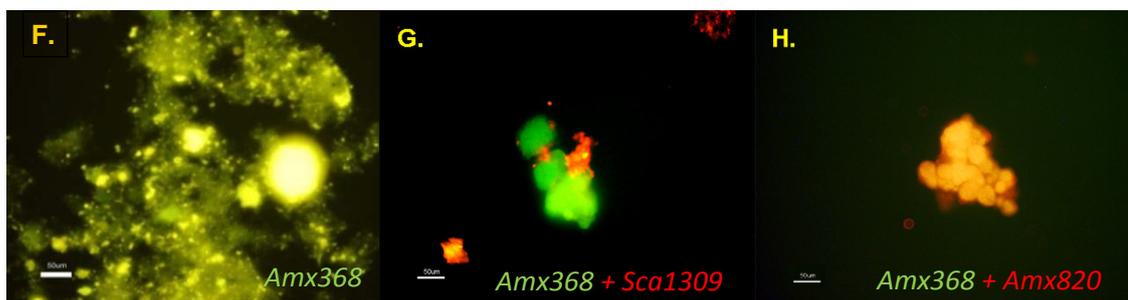


Figura 3.17 Lodo enriquecido procedente de la EDAR de una conservera de pescado. F. Identificación *in situ* de bacterias Anammox por hibridación con *Amx368*. G. Identificación *in situ* de “*Ca. Scalindua*” (en amarillo anaranjado) por hibridación simultánea con *Amx368* y *Sca1309*, junto a otros géneros de bacterias Anammox (en verde). H. Identificación *in situ* de “*Ca. Kuenenia*” y/o “*Ca. Brocadia*” (en amarillo anaranjado) por la hibridación simultánea con *Amx368* y *Amx820*.

Tras 150 días de operación y antes de que la pérdida de nitrógeno fuera notable, se realizó un análisis del lodo mediante técnicas FISH para confirmar la presencia de bacterias Anammox. Para ello, se empleó la sonda *Amx368* marcada con FLUOS, *Amx368*-FLUOS (en verde), la cual permite identificar a todas las cepas de bacterias Anammox presentes en una muestra de lodo. En esta primera identificación también se empleó la sonda *Eub338* marcada con Cy3, *Eub338*-Cy3 (en rojo), que se une durante la hibridación a casi todas las bacterias conocidas, como sonda de comprobación. La colocalización de ambas sondas se observa de color amarillo intenso en algunas imágenes (ver Figura 3.15-A). La aplicación de la técnica FISH permitió corroborar la presencia de bacterias Anammox en el lecho de los 3 reactores de cultivo, aun cuando no era apreciable la pérdida de nitrógeno a partir de las analíticas realizadas.

Tras 300 días de operación, la pérdida de nitrógeno alcanzó entre un 70 y un 80%, como se puede ver en el apartado 3.8.1, lo que corroboró el enriquecimiento del cultivo en bacterias Anammox. En torno a los 500 días de operación, se analizó de nuevo el lodo mediante FISH, empleando las sondas *Amx368*, que identifica a todas las bacterias Anammox; la sonda *Amx820*, que identifica los géneros “*Ca. Brocadia*” y “*Ca. Kuenenia*”; y la sonda *Sca1309*, que identifica el género “*Ca. Scalindua*”. Las identificaciones se realizaron empleando pares de sondas: en un portaobjetos se aplicaron las sondas *Amx368*-FLUOS (en verde) y la *Sca1309* marcada con Cy3, *Sca1309*-Cy3 (en rojo), y en otro portaobjetos se emplearon las sondas *Amx368*-FLUOS (en verde) y la *Amx820* marcada con Cy3, *Amx820*-Cy3 (en rojo) (ver Figura 3.15-B, Figura 3.16-D y E, Figura 3.17-G y H).

- La primera combinación de sondas (*Amx368*-FLUOS, en verde y *Sca1309*-Cy3, en rojo) permite determinar la presencia de bacterias del género “*Ca. Scalindua*”, identificadas en amarillo debido a la colocalización de ambas sondas. La presencia de otros géneros de bacterias Anammox se muestra en verde.
- La segunda combinación de sondas (*Amx368*-FLUOS, en verde y *Amx820*-Cy3, en rojo) permite determinar la presencia de bacterias de los géneros “*Ca. Brocadia*” y/o “*Ca. Kuenenia*”, identificadas en amarillo debido a la colocalización de ambas sondas. La presencia de otros géneros de bacterias Anammox se muestra en verde.

Como se puede observar en la Figura 3.15, en la Figura 3.16 y en la Figura 3.17 se detectó la presencia de varios géneros de bacterias Anammox coexistiendo en el mismo medio de cultivo. De la Figura 3.15-B, Figura 3.16-D y Figura 3.17-G, se deduce que el género “*Ca. Scalindua*” está presente en los tres reactores, y que coexiste con algún otro género de

bacterias Anammox. De la Figura 3.16-E y Figura 3.17-H se deduce que los géneros “*Ca. Brocadia*” y/o “*Ca. Kuenenia*” también están presentes en los tres reactores.

Los efluentes de las industrias conserveras de pescado y los lixiviados de vertedero se caracterizan por una alta salinidad por encima del 1,7%. Este alto contenido en sales favorece la proliferación de bacterias del género “*Ca. Scalindua*”.

Tras casi 1000 días de operación, se mezcló el lodo del reactor inoculado con biomasa de la EDAR tratando con lixiviado de vertedero y el del reactor en el que ya se habían mezclado los lodos enriquecidos procedentes de una industria productora de resinas y una conservera de pescado. Se tomó una muestra y se volvieron a hacer identificaciones mediante FISH.

En este caso, se emplearon tres sondas en cada portaobjetos:

- En uno de ellos se aplicaron las sondas *Kst157-Cy3* (en rojo), *Amx820-FLUOS* (en verde) y *Eub338-Cy5* (en azul). Algunas de las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 3.18-I. y -J., y en la Figura 3.19-K. Esta combinación de sondas permite identificar a las bacterias “*Ca. Kuenenia stuttgartiensis*” y “*Ca. Brocadia*” en diferente color.
- En otro, se emplearon las sondas *Kst157-Cy3* (en rojo), *Nso190-FLUOS* (en verde), y *Eub338-Cy5* (en azul). En la Figura 3.19-L. se muestra una de las imágenes obtenidas. Esta combinación de sondas permite comprobar la coexistencia de “*Ca. Kuenenia stuttgartiensis*” con AOB.
- En el último, se utilizaron las sondas *Pla46-Cy3* (en rojo), *Amx820-FLUOS* (en verde) y *Eub338-Cy5* (en azul). En la Figura 3.20 se muestran dos de las imágenes obtenidas. Esta combinación de sondas permite comprobar la coexistencia de “*Ca. Kuenenia stuttgartiensis*” y/o “*Ca. Brocadia*” con otras bacterias Anammox.

En las Figura 3.18-I, Figura 3.18-J y Figura 3.19-K el color azul turquesa identifica a las bacterias del género “*Ca. Brocadia*”, debido a la colocalización de las sondas *Amx820* y *Eub338*. Las zonas en blanco de la Figura 3.18-I, corroboran la presencia de “*Ca. Kuenenia stuttgartiensis*”, debido a la colocalización de las tres sondas. En la Figura 3.18-J y Figura 3.19-K se observa predominantemente la presencia de bacterias del género “*Ca. Brocadia*”.

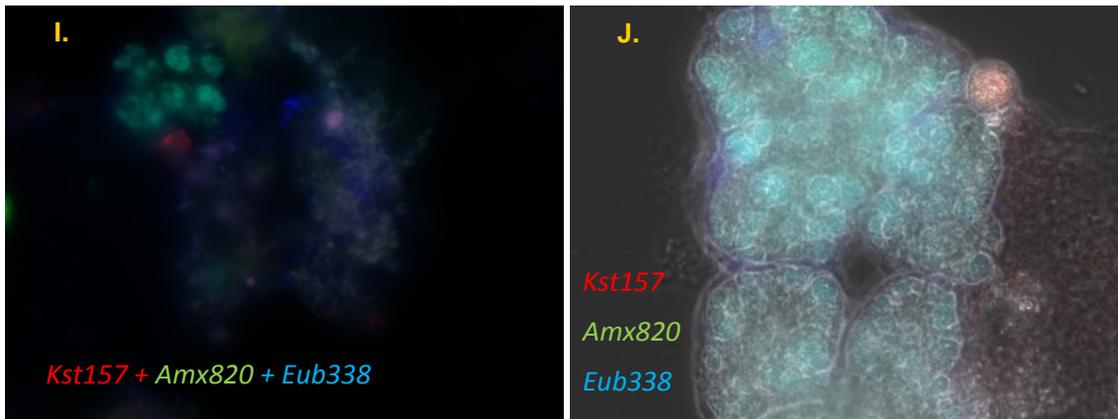


Figura 3.18 Lodo enriquecido en bacterias Anamnox. Identificación *in situ* de “*Ca. Brocadia*” (en turquesa) por hibridación simultánea con *Amx820* y *Eub338*. Identificación *in situ* de “*Ca. Kuenenia stuttgartiensis*” (en blanco) por hibridación simultánea con *Kst157*, *Amx820* y *Eub338*. En la imagen J. también se superpone la fotografía en contraste de fase.

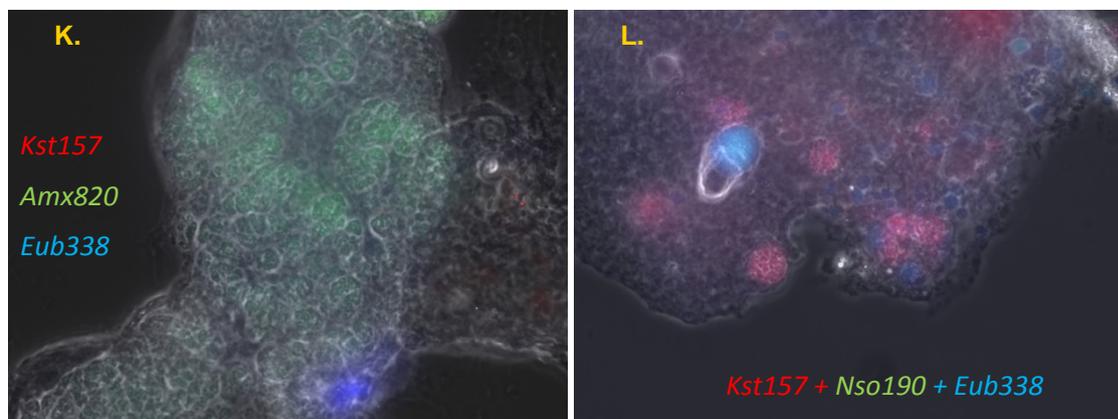


Figura 3.19 Lodo enriquecido en bacterias Anamnox. K. Identificación *in situ* de “*Ca. Brocadia*” (en turquesa) por hibridación simultánea con *Amx820* y *Eub338*, y de “*Ca. Kuenenia stuttgartiensis*” (en blanco) por hibridación simultánea con *Kst157*, *Amx820* y *Eub338*. L. Identificación *in situ* de AOB de las *beta-Proteobacteria* (en turquesa) por hibridación simultánea con *Nso190* y *Eub338*, y de “*Ca. Kuenenia stuttgartiensis*” (en rosa) por hibridación simultánea con *Kst157* y *Eub338*. En ambas imágenes, se superpone la fotografía en contraste de fase.

En la Figura 3.19-L se observan en azul turquesa, las AOB de las *beta-Proteobacteria*, debido a la hibridación simultánea de las sondas *Nso190* y *Eub338*. En rosa, se muestran las bacterias del género “*Ca. Kuenenia*”, debido a la hibridación simultánea de las sondas *Kst157* y *Eub338*.

Finalmente, en la Figura 3.20 se muestran en blanco las bacterias identificadas por la sonda *Amx820*, la cual se une específicamente a las bacterias de los géneros “*Ca. Kuenenia*” y “*Ca. Brocadia*”, al colocalizar las sondas *Pla46*, *Amx820* y *Eub338*. En rosa, debido a la colocalización de las sondas *Pla46* y *Eub338*, se muestran las bacterias identificadas por la

sonda *Pla46*, que se une específicamente a todos los Planctomycetales tales como las bacterias Anammox, excepto los géneros "*Ca. Kuenenia*" y "*Ca. Brocadia*" que se muestran en blanco.

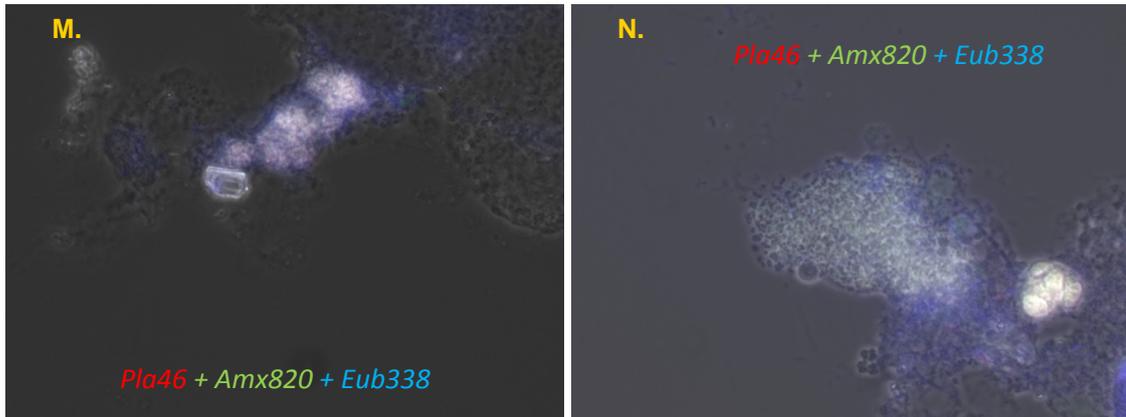


Figura 3.20 Lodo enriquecido en bacterias Anammox. Identificación *in situ* de bacterias Anammox diferentes a "*Ca. Kuenenia*" y "*Ca. Brocadia*" (en rosa) por hibridación simultánea con *Pla46* y *Eub338*, y de "*Ca. Kuenenia*" y/o "*Ca. Brocadia*" (en blanco) por hibridación simultánea con *Pla46*, *Amx820*, y *Eub338*. En las 2 imágenes se superpone la fotografía en contraste de fase.

3.9. DISCUSIÓN FINAL

Todos los resultados y las conclusiones obtenidos en cada uno de los estudios realizados en los que se empleó el lixiviado de vertedero apuntan a la necesidad de eliminar, previamente, la materia orgánica biodegradable mediante un sistema biológico como es el tratamiento anaerobio. Operando el reactor anaerobio en las condiciones adecuadas, se pueden obtener buenos resultados en cuanto a la eliminación de la materia orgánica biodegradable.

Posteriormente al tratamiento anaerobio, parece apropiado llevar a cabo la eliminación de la materia nitrogenada, aprovechando las ventajas que supone este orden en la línea de tratamiento. Posteriormente, se propone una oxidación parcial de la materia orgánica recalcitrante minimizando, en la medida de lo posible, la mineralización completa. Esta oxidación parcial puede llevarse a cabo mediante ozonización o mediante la reacción Fenton. Finalmente, este efluente se debe tratar en una unidad biológica: parte del efluente de esta unidad se podría recircular a la cabeza de la línea de tratamiento, o todo el efluente a una unidad biológica posterior (ver Figura 3.21).

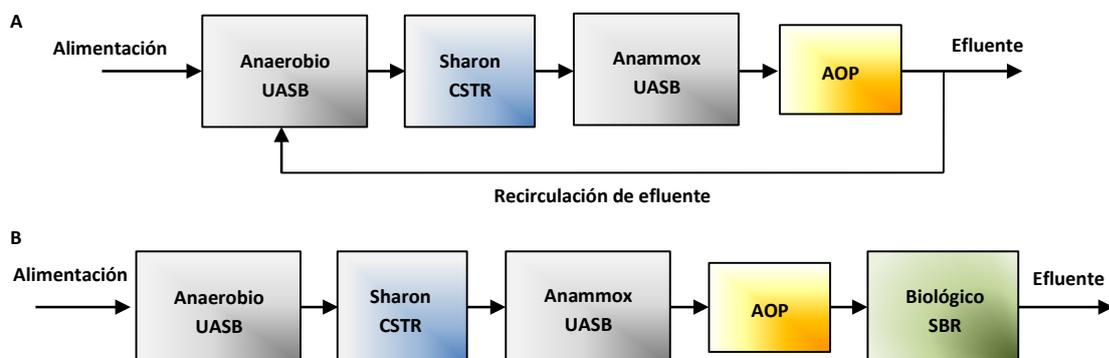


Figura 3.21 Esquemas propuestos para el tratamiento integral del lixiviado de vertedero.

El orden de las diferentes unidades en la línea de tratamiento propuesta se ha establecido en base a las siguientes ventajas:

- La temperatura de operación de los reactores. Tanto el tratamiento anaerobio, como los procesos Sharon y Anammox se llevan a cabo a temperaturas en torno a los 35°C. Su ubicación unos a continuación de los otros en la línea de tratamiento supone un ahorro energético operacional, al aprovechar la temperatura del efluente del proceso anterior para la alimentación de la siguiente unidad.
- En el tratamiento anaerobio puede llevarse a cabo la hidrólisis de la materia orgánica nitrogenada, de forma que en el proceso Sharon se puede llevar a cabo la nitrificación parcial del nitrógeno total presente en el lixiviado.
- La eliminación de la materia orgánica biodegradable en el tratamiento anaerobio evita la proliferación de bacterias heterótrofas en el reactor Sharon y la competición de las bacterias desnitrificantes con las bacterias Anammox en el reactor Anammox.
- Tanto la ozonización como la reacción Fenton no se verían perjudicados por la presencia de altos valores de alcalinidad, que actúa como *scavenger* en los AOP, y que es característica de los lixiviados de vertedero y de los reactores anaerobios, ya que ésta sería consumida durante los procesos Sharon y Anammox.
- La ozonización podría llevarse a cabo al pH del efluente del reactor Anammox, sin ajustar el pH previamente, como sería necesario realizar en el caso del proceso Fenton. Además, el proceso Fenton conlleva la generación de lodo que debe ser gestionado como residuo. Para valorar cuál de los dos métodos es más adecuado sería necesario considerar una evaluación económica comparando costes de inversión, operación y mantenimiento, así como los gastos en reactivos y en la gestión de los residuos.
- El proceso Fenton presenta ciertas ventajas frente a la coagulación-floculación convencional: aparte de eliminar mediante coagulación mayor cantidad de materia orgánica presente en el lixiviado, aumenta la biodegradabilidad de la materia orgánica que continúa en el agua residual, haciendo viable un tratamiento biológico posterior. Además, se observaron mejores porcentajes de eliminación empleando dosis más bajas de sales de hierro, lo que puede suponer una reducción de la cantidad de lodo generado debido al hierro.
- El efluente del AOP, ya sea de la ozonización o del proceso Fenton, se podría recircular a la cabeza de la línea de tratamiento, tratándose en el reactor anaerobio junto al lixiviado. Esta línea de recirculación contiene materia orgánica biodegradable fruto de la oxidación parcial de la materia orgánica recalcitrante

del lixiviado. Esta recirculación también serviría como modo de dilución del lixiviado bruto que, como se observó en el estudio del tratamiento anaerobio, es necesario diluir para evitar problemas de inhibición del sistema.

- Otra opción sería tratar todo el efluente del AOP elegido en una unidad biológica posterior, probablemente aerobia, al tratarse de cargas orgánicas mucho menores que las observadas en el lixiviado inicial, y que podrían resultar demasiado bajas para que resulte eficaz un tratamiento anaerobio. Un SBR podría aportar una gran versatilidad, para afrontar las posibles variaciones a lo largo del tiempo en cuanto a concentraciones de materia orgánica y/o nitrogenada, pudiendo combinar periodos de aireación con periodos anóxicos, si fuera necesario.
- Si el efluente final no cumpliera con los requisitos legales para su vertido en el cauce correspondiente, se podría llevar a cabo un tratamiento de oxidación avanzada enfocado a la mineralización completa, al final de la línea de tratamiento (ver Figura 3.22). Si el cauce en el que se va a realizar el vertido se considera una zona sensible, como un lago o un río, podría considerarse la instalación de una unidad de ósmosis inversa, como tratamiento terciario previo a la descarga. En este caso, el concentrado obtenido en la ósmosis inversa se debería recircular a la entrada de la unidad de oxidación avanzada. Se podría prescindir de esta última unidad (AOP u ósmosis inversa) si en la unidad de AOP anterior se aplicaran condiciones intermedias entre las óptimas para llevar a cabo la oxidación parcial y las necesarias para alcanzar la mineralización completa.

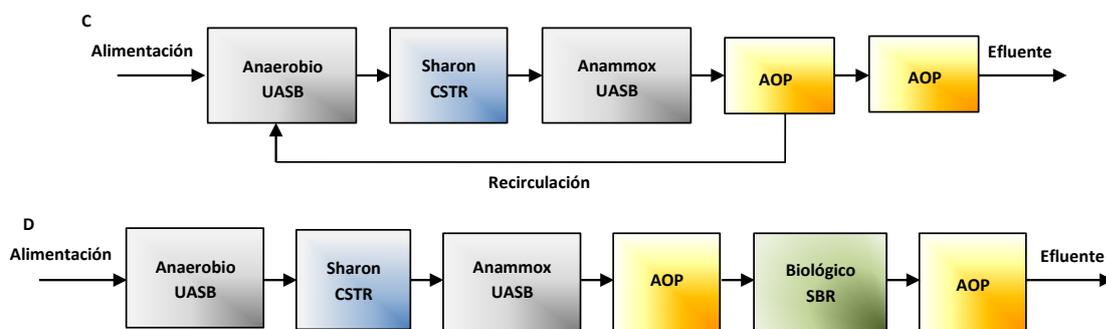


Figura 3.22 Esquemas propuestos para alcanzar los límites de vertido.



4. CONCLUSIONES



Solo porque algo no haga lo que estaba previsto no quiere decir que sea inútil el esfuerzo.

Thomas Alva Edison

CONCLUSIONES

Tratamiento anaerobio y su combinación con la ozonización

El lixiviado de vertedero objeto de este estudio presenta una relación DBO_{20}/DQO de 0,35. Mediante el tratamiento anaerobio se alcanzaron porcentajes de eliminación de materia orgánica de un 41,3% al aplicar VCO entre 0,61-1,08 g DQO/L·d. Se observaron altas concentraciones de amoníaco libre en el reactor de hasta 558,6 mg N/L, debido a la elevada concentración de amonio en el influente y a valores de pH en el reactor que oscilaron entre 7,1 y 8,6, lo que pudo causar episodios de inhibición parcial.

El tratamiento anaerobio suele ser un sistema eficaz para la depuración de lixiviados de vertedero de residuos sólidos urbanos. Sin embargo, esta eficacia depende de la biodegradabilidad de la materia orgánica y de la presencia de compuestos inhibidores, que pueden disminuir la actividad del lodo anaerobio. Por esta razón resulta interesante aumentar la biodegradabilidad de la materia orgánica mediante un proceso de oxidación.

La incorporación del proceso de ozonación como post-tratamiento del sistema anaerobio empleado en el tratamiento de lixiviado de vertedero, permitió llevar a cabo la oxidación parcial de la materia orgánica recalcitrante, aumentando así su biodegradabilidad, como indica el aumento de la relación DBO_{20}/DQO desde 0,04 hasta 0,38, con apenas un 10,3% de mineralización de DQO. Posteriormente, el efluente ozonado fue tratado de nuevo anaeróticamente eliminando un 11,3% de DQO. Según estos resultados, el sistema anaerobio-ozono-anaerobio permitió eliminar en torno a un 50% de la DQO, frente al 41,3% obtenido en el tratamiento anaerobio, para velocidades de carga entre 0,70-0,93 g DQO/L·d.

Ozonización

La ozonización del lixiviado bruto supuso la disminución de la biodegradabilidad, al aplicar dosis de ozono de 38,72 mg/L·min y diferentes tiempos de contacto desde los 15 hasta los 60 minutos.

La ozonización del lixiviado bruto pretratado anaeróbicamente tampoco mejoró significativamente la relación DBO/DQO, para ninguna de las condiciones ensayadas. En los ensayos empleando dosis entre 12,36 y 59,28 mg/L·min con 20 minutos de tiempo de contacto se observó una limitación de ozono, al no ser detectado en la corriente de gas de salida del reactor. En los ensayos en los que se mantuvo la dosis en 51,11 mg/L·min y se varió el tiempo de contacto tampoco se observaron mejores resultados.

Por el contrario, la ozonización del lixiviado diluido pretratado anaeróbicamente mejoró su biodegradabilidad para todos los tiempos de contacto aplicados.

Un pretratamiento biológico eficaz del lixiviado favorece la oxidación parcial de la materia orgánica en el proceso de ozonización, aumentando la biodegradabilidad del efluente.

Aplicación del proceso Fenton

Se consiguió mejorar la biodegradabilidad del lixiviado mediante el proceso Fenton, aumentando la relación DBO/DQO desde 0,02 hasta 0,33, al aplicar las siguientes condiciones: pH de reacción de 3, dosis de 800 mg Fe²⁺/L y 3000 mg H₂O₂/L, y un tiempo de reacción de 2 h.

El aumento observado de la biodegradabilidad del lixiviado pretratado biológicamente demostró que, una vez tratado mediante el proceso Fenton, puede ser sometido a un tratamiento biológico posterior, o recirculado al tratamiento biológico previo.

Tratamiento de coagulación-floculación

En los ensayos realizados con lixiviado bruto, se obtuvieron porcentajes de eliminación de en torno a un 43% de DQO para dosis de cloruro de hierro (III) entre 1400 y 2000 mg/L, sin ajuste previo de pH.

En cuanto al efecto del pH empleando la misma dosis, se obtuvieron mejores eliminaciones ajustando el pH a 4 antes de la adición del coagulante, con respecto al ensayo realizado al pH del lixiviado 8,3. Con dosis de 1200 mg Fe³⁺/L, se alcanzó un 47% de eliminación de DQO en las muestras cuyo pH se ajustó a 4, frente al 36% obtenido al pH del lixiviado. El mismo efecto se observó para el ensayo realizado con 700 mg Fe³⁺/L.

En el estudio del efecto de la dosis a pH 4, se obtuvieron resultados similares a los obtenidos al pH del lixiviado empleando dosis menores de coagulante, con porcentajes de eliminación de DQO en torno a un 44% a partir de dosis de 1200 mg Fe³⁺/L, frente al 43% de DQO eliminada con dosis de 1400 mg Fe³⁺/L al pH del lixiviado bruto.

En los ensayos realizados con lixiviado diluido pretratado anaeróbicamente sin ajuste previo de pH, se obtuvieron porcentajes de eliminación de entre 50 y 58%, empleando dosis entre 1400 y 2000 mg Fe³⁺/L.

Se obtuvieron mejores resultados con cloruro de hierro (III) que con sulfato de aluminio, para todas las condiciones ensayadas.

Aplicación del proceso Sharon

La nitrificación parcial vía nitrito del amonio, presente en un lixiviado pretratado biológicamente, pudo llevarse a cabo eficazmente en un reactor Sharon, sin que la materia orgánica recalcitrante afectara a la eficacia del proceso. Aplicando velocidades de carga de 1,11 kg N/m³·d, se obtuvieron concentraciones de 775 mg N/L de amonio y 1225 mg N/L de nitrito. En este estudio apenas se observó eliminación de DQO.

Cuando se alimentó el reactor Sharon con lixiviado bruto, manteniendo la concentración de amonio en 2000 mg N/L, la eficacia de la nitrificación parcial disminuyó. Como cabía esperar, se observó un aumento de la eliminación de la materia orgánica biodegradable presente en el lixiviado bruto, afectando, junto a la presencia de amoníaco libre, a la eficacia del proceso Sharon.

En vista de los resultados obtenidos, para llevar a cabo la nitrificación parcial mediante el proceso Sharon, es necesario eliminar previamente la materia orgánica biodegradable.

Enriquecimiento en bacterias Anammox

Mediante el cultivo en reactores UASB se logró el enriquecimiento del lodo en bacterias Anammox, a partir de tres inóculos procedentes de tres plantas depuradoras de aguas residuales, tratando efluentes con diferente origen.

Mediante la identificación *in situ* FISH se detectó la presencia de al menos tres géneros diferentes de bacterias Anammox: "*Ca. Kuenenia*", "*Ca. Brocadia*" y "*Ca. Scalindua*".

CONCLUSIONES FINALES

El tratamiento integral del lixiviado de vertedero requiere de la combinación de diferentes tecnologías, debido a la complejidad de su composición, para poder alcanzar los requerimientos legales de vertido. El aprovechamiento de las ventajas de cada una de las tecnologías que forman parte de la línea de tratamiento propuesta permite optimizar los recursos económicos de operación y mantenimiento de la instalación y mejorar la eficacia de depuración del lixiviado.

En base a los resultados obtenidos a lo largo de todos los estudios realizados durante este proyecto, se propone un tratamiento integral del lixiviado de vertedero, en el que se combinan unidades biológicas con procesos de oxidación avanzada, como se muestra en la Figura 3.21. Este tratamiento integral permite reducir la materia orgánica y nitrogenada presente en el lixiviado de vertedero, hasta alcanzar los requerimientos legales de vertido.

La línea de tratamiento propuesta consta de un reactor anaerobio para eliminar la materia orgánica biodegradable, seguido del sistema Sharon-Anammox para la eliminación de los compuestos nitrogenados. A continuación se plantea una unidad de oxidación avanzada, ya sea la ozonización o el proceso Fenton, para aumentar la biodegradabilidad de la materia orgánica recalcitrante, que será tratada en un sistema biológico posterior, o recirculada al reactor anaerobio. Si fuera necesario incorporar un tratamiento terciario para cumplir los límites de vertido establecidos, se podría aumentar la mineralización en la unidad de AOP presente en la línea de tratamiento, o incorporar una nueva unidad, ya sea de un AOP o de ósmosis inversa (ver Figura 3.22).



BIBLIOGRAFÍA



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Bibliografía

Alvarez-Vazquez, H., Jefferson, B., Judd S.J. 2004. Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79** (10), 1043-1049.

Amann, R.I., Ludwig, W., Schleifer, K.-H. 1995. Phylogenetic identification and *in situ* detection of individual microbial cells without cultivation. *Microbiological Reviews*, **59**, 143-169.

Amram, M.B., Lakkis, M.D., Lagarde, F., Leroy, M.J.F., López-Sánchez, J.F., Rauret G. 1992. Separation of bromide, bromate, iodide, iodate, nitrite, nitrate and selenite anions by capillary zone electrophoresis. *Journal of Analytical Chemistry*, **345**, 420-423.

Amokrane, A., Comel, C., Veron, J. 1997. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Research*, **31**, 2775-2782.

Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S., Srinath, E.G. 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, **48** (5), 835-852.

Aparicio, M.A., Eiroa, M., Kennes, C., Veiga, M. C. 2007. Combined post-ozonation and biological treatment of recalcitrant wastewater from a resin-producing factory. *Journal of Hazardous Materials*, **143** (1-2), 285-290.

APHA-AWWA-WPCF. 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20^o Ed., Washington DC, USA.

Bagchi, S., Biswas, R., Nandy, T. 2012. Autotrophic ammonia removal processes: ecology to technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **42** (13), 1353-1418.

Baig, S., Liechti, P.A. 2001. Ozone treatment for biorefractory COD removal. *Water Science and Technology*, **43** (2), 197-204.

Barnes, D., Li, X., Chen, J. 2007. Determination of suitable pretreatment method for old-intermediate landfill leachate. *Environmental Technology*, **28** (2), 195-203.

Barrer, N.J., Ryhiner, G., Heinzle, E. 1997. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. *Water Research*, **5** (31), 1013-1020.

Bautista-Gallego, J. Amyo López, F.N., Chiesa, A. Durán-Quintana, M.C., Garrido-Fernández, A. 2008. Use of a D-optimal design with constraints to quantify the effects of the mixture of sodium, potassium, calcium and magnesium chloride salts on the growth parameters of *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **35** (8), 889-900.

Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J. 2008. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **83** (10), 1323-1338.

Beltrán, F. 1995. *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Lewis publishers. Boca Ratón (Florida).

Bila, D.M., Montalvao, A.F., Silva, A.C., Dezotti, M. 2005. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *Journal of Hazardous Materials*, **B117**, 235-242.

Bigot, V., Luck, F., Paillard, H., Wagner, A. 1994. Landfill leachate treatment comparison of three oxidation processes using ozone. In: *International ozone association regional conference, European-African Group, Zürich, Switzerland*, 219-228.

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B.J. 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH₂O₂) in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, **17**, 513-886.

Cairó, J., París, J.M. 1988. *Microbiología de la digestión anaerobia, metanogénesis. Depuración anaerobia de aguas residuales*. Secretaria de Publicaciones. Universidad de Valladolid.

Calli, B.; Mertoglu, B.; Inanc, B. 2005. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. *Chemosphere*, **59**, 819-829.

Chamchoi, N., Nitorisavut, S. 2007. Anammox enrichment from different conventional sludges. *Chemosphere*, **66**, 2225-2232.

Chamchoi, N., Nitorisavut, S., Schmidt, J.E. 2008. Inactivation of ANAMMOX communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) and denitrification. *Bioresource Technology*, **99**, 3331-3336.

Chen, L.C. 2000. Effects of factors and interacted factors on the optimal decolourisation process of methyl orange by ozone. *Water Research*, **34**, 974-982.

Chrzanowska, M., Kowalska, E., Hupka, J. 2005. Investigation of biological and photochemical treatment of municipal landfill leachates. *IWA Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes and Recycle Streams*. Cracovia, Polonia, 19-21 Septiembre.

Claros, J., Serralta, J., Seco, A., Ferrer, J., Aguado, D. 2011. Monitoring pH and ORP in a SHARON reactor. *Water Science and Technology*, **63** (11), 2505-2512.

Claros, J., Serralta, J., Seco, A., Ferrer, J., Aguado, D. 2012. Real-time control strategy for nitrogen removal via nitrite in a SHARON reactor using pH and ORP sensors. *Process Biochemistry*, **47**, 1510-1515.

Claros, J., Jiménez, E., Aguado, D., Ferrer, J., Seco, A., Serralta, J. 2013. Effect of pH and HNO_2 concentration on the activity of ammonia-oxidizing bacteria in a partial nitrification reactor. *Water Science and Technology*. **67** (11), 2587-2594.

Cortez, S., Teixeira, P., Oliveira, R., Mota, M. 2010. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, **182**, 730-734.

Cortez, S., Teixeira, P., Oliveira, R., Mota, M. 2011. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. *Journal of Environmental Management*, **92**, 749-755.

Damsté, J.S., Kuypers, M., Revsbech, N.P., Mendez, R., Jetten, M.S.M., Strous, M. 2005. Biomarkers for in situ detection of anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, **71**, 1677-1684.

Dapena, A. (2007). *Wastewater treatment by Anammox process: A short-circuit in the natural nitrogen cycle*. PhD Thesis. Universidad de Santiago de Compostela.

Dapena-Mora, A. van Hulle, S.W.H., Campos, J.L., Méndez, R., Vanrolleghem, P.A., Jetten, M. 2004. Enrichment of anammox biomass from municipal activated sludge: experimental and modelling results. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**, 1421-1428.

De Baere, L.A., Devocht, M., Van Assche, P., Verstraete, W. 1984. Influence of high NaCl and NH_4Cl salt levels on methanogenic associations. *Water Research*. **18**(15), 543-548.

Deng, Y., Englehardt, J.D. 2006. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*, **40** (20), 3683-3694.

Deng, Y. 2007. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, **146** (1-2), 334-340.

Derco, J., Gulyasova, A., Hornak, M. 2002. Influence of ozonation on biodegradability of refractory organics in a landfill leachate. *Chemical Papers*, **56** (1), 41-44.

Di Iaconi, C., Ramadori, R., López, A. 2006. Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. *Biochemical Engineering Journal*, **31** (2), 118-124.

Egli K., Fanger U., Álvarez P.J.J., Siegrist H., van der Meer J.R., Zehnder A.J.B. 2001. Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate. *Archives of Microbiology*, **175**, 198-207.

Eiroa M., Kennes C., Veiga M.C. 2004. Formaldehyde biodegradation and its inhibitory effect on nitrification. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**, 499-504.

Fang, H.H.P., Lau, I.W.C., Wang P. 2004. Anaerobic treatment of Hong Kong leachate followed by chemical oxidation. *4th IWA World Water Congress and Exhibition, Marrakech*.

Fang, H.H.P., Lau, I.W.C., Wang P. 2005. Anaerobic treatment of Hong Kong leachate followed by chemical oxidation. *Water Science and Technology*. **52** (10-11), 41-49.

Fux, C., Siegrist, H. 2004. Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitritation/Anammox: environmental and economical considerations. *Water Science and Technology*, **50** (10), 19-26.

Gallard, H., De Laat, J. Legube, B. 1998. Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe-II/H₂O₂, mechanisms and simulation. *New Journal of Chemistry*, **22**, 263-268.

Ganigué R., López H., Balaguer M.D., Colprim J. 2007. Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates. *Water Research*, **41**, 3317-3326.

Ganigué R., López H., Rusalleda M., Balaguer M.D., Colprim J. 2008. Operational strategy for a partial nitritation-sequencing batch reactor treating urban landfill leachate to achieve a stable influent for an Anammox reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **83**, 365-371.

Ganigué, R., Gabarró, J., Sánchez-Melsió, A., Rusalleda, M., López, H., Vila, X., Colprim, J., Balaguer, M.D., 2009. Long-term operation of a partial nitritation pilot plant treating leachate with extremely high ammonium concentration prior to an anammox process. *Bioresource Technology*, **100**, 5624-5632.

Ganigué, R., Volcke, E.I.P., Puig, S., Balaguer, M.D., Colprim, J. 2012. Impact of influent characteristics on a partial nitrification SBR treating high nitrogen loaded wastewater. *Bioresource Technology*, **111**, 62-69.

Gao, J., Oloibiri, V., Chys, M., Audenaert, W., Decostere, B., He, Y., Van Langenhove, H., Demeestere, K., Van Hulle, S. 2015. The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. Reviews in *Environmental Science and Biotechnology*, **14** (1), 93-122.

Gau, S.H., Chang, F.S. 1996. Improved Fenton method to remove recalcitrant organics in landfill leachate. *Water Science and Technology*, **34** (7-8), 455-462.

Geenens D., Bixio B., Thoeye C. 2000. Combined ozone-activated sludge treatment of landfill leachate, *Water Science and Technology*, **44** (2-3), 359-365.

Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. 1987. The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science and Technology*, **9**, 335-342.

Gogate, P.R., Pandit, A.B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, **8**, 501-551.

Goi, A.G., Veressinina, Y., Trapido, M. 2010. Fenton process for landfill leachate treatment: evaluation of biodegradability and toxicity. *Journal of Environmental Engineering*, **136** (1), 46-53.

Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A. 2002. *Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its application*. 2^a ed. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto.

Grunditz, C., Dalhammar, G. 2001. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*. *Water Research*, **35** (2), 433-440.

Güven, D., van de Pas-Schoonen, K., Schmid, M.C., Strous, M., Jetten, M.S.M., Sözen, S., Orhon, D., Schmidt, I. 2004. Implementation of the Anammox Process for Improved Nitrogen Removal. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **A39** (7), 1729-1738.

Güven, D., Dapena, A., Kartal, B., Schmid, M.C., Maas, B., van de Pas-Schoonen, K., Sozen, S., Mendez, R., Op den Camp, H.J.M., Jetten, M.S.M., Strous, M., Schmidt, I. 2005. Propionate Oxidation by and Methanol Inhibition of Anaerobic Ammonium-Oxidizing Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, **71** (2), 1066-1071.

Haapea P., Korhonen S., Tuhkanen T. 2002. Treatment of industrial landfill leachates by chemical and biological methods: ozonation + hydrogen peroxide, hydrogen peroxide and biological post-treatment for ozonated water. *Ozone Science and Engineering*, **24**, 369-378.

Harrold, M.P., Wojtusik, M.J., Riviello J., Henson P. 1993. Parameters influencing separation and detection of anions by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography*, **640**, 463-471.

Heinzle, E., Geiger, F., Fahmy, M., Kut, O.M. 1992. Integrated ozone-biotreatment of pulp bleaching effluents containing chlorinated phenolic compounds. *Biotechnology Progress*, **8**, 67-77.

Hellinga, C. Schellen, A.A.J.C., Mulder, J.W., Van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. 1998. The Sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Science Technology*, **37**, 135-142.

Henze, M., Harrenoës, P., la Cour Jansen, J., Arvin, E. 1997. Wastewater treatment: biological and chemical processes. 2^a ed., Springer Verlag, Berlín Heidelberg, New York.

Hermosilla, D., Cortijo, M., Huang, C.P. 2009. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of the Total Environment*, **407** (11), 3473-3481.

Ilies, P., Mavinic, D.S. 2001. A pre- and post-denitrification system treating a very high ammonia landfill leachate: effects of pH change on process performance. *Environmental Technology*, **22**, 289-300.

Jin, R., Hu, B., Zheng, P., Qaisar, M., Hu, A., Islam, E. 2008. Quantitative comparison of stability of ANAMMOX process in different reactor configurations. *Bioresource Technology*, **99**, 1603-1609.

Jin, R.C., Yang, G.F., Yu, J.J., Zheng, P. 2012. The inhibition of the Anammox process: A review. *Chemical Engineering Journal*, **197**, 67-79.

Jochimsen, J.C., Jekel, M.R. 1997. Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Water Science and Technology*, **35** (4), 337-345.

Jochimsen, J.C., Schenk, H., Jekel, M.R., Hegemann, W. 1997. Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater. *Water Science and Technology*, **36** (2-3), 209-216.

Kang, Y.W., Hwang, K.Y. 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, **34** (10), 2786-2790.

Kargi, F., Pamukoglu, M.Y. 2004. Adsorbent supplemented biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. *Bioresource Technology*, **94**, 285-291.

Kartal, B., van Niftrik, L., Sliemers, O., Schmid, M.C., Schmidt, I., van de Pas-Schoonen, K., Cirpus, I., van de Star, W., van Loosdrecht, M., Abma, W., Kuenen, J.G., Mulder, J.W., Jetten, M.S.M., Op den Camp, H., Strous, M., van de Vossenberg, J. 2004. Application, eco-physiology and biodiversity of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria. *Reviews in Environmental Science & Biotechnology*, **3**, 255-264.

Kartal, B., Rattray, J., van Niftrik, L.A., van de Vossenberg, J., Schmid, M.C., Webb, R.I., Schouten, S., Fuerst, J.A., Damsté, J.S., Jetten, M.S.M., Strous, M. 2007. Candidatus "Anammoxoglobus propionicus" a new propionate oxidizing species of anaerobic ammonium oxidizing bacteria. *Systematic and Applied Microbiology*, **30**, 39-49.

Kim, S.M., Geissen, S.U., Vodelpohl, A. 1997. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Water Science and Technology*, **35** (4), 239.

Kim, Soo-Myung, Vogelpohl, Alfons. 1998. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. *Chemical Engineering & Technology*, **21**, 2.

Kim, J.S., Kim, Y., Won, H., Kim, J.G. 2001. Treatment of leachate produced in stabilized landfills by coagulation and Fenton oxidation process. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, **32**, 425-429.

Kumar, M., Lin, J.G. 2010. Co-existence of anammox and denitrification for simultaneous nitrogen and carbon removal- Strategies and issues. *Journal of Hazardous Materials*, **178**, 1-9.

Kurniawan T.A., Lo, W., Chan, G., Sillanpää, E.T. 2010. Biological processes for treatment of landfill leachate. *Journal of Environmental Monitoring*, **12**, 2032-2047.

Kylefors, K., Ecke, H., Lagerkvist, A. 2002. Accuracy of COD test for landfill leachates. *Water, Air and Soil Pollution*, **146**, 153-169.

Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink D.R. 1991. *Ozone in water Treatment-Application and Engineering*. Lewis Publishers, Michigan.

Lau I.W.C., Wang P., Fang H.H.P. 2001. Organic removal of anaerobically treated leachate by Fenton coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, **127** (7), 666-669.

Ledakowicz, S. 1998. Integrated processes of chemical and biological oxidation of wastewaters. *Environment Protection Engineering*, **24** (1-2), 35-47.

Li, H-S., Zhou, S-Q., Sun, Y-B., Feng, P., Li J-D. 2009. Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in a full-scale plant. *Journal of Hazardous Materials*, **172** (1), 408-415.

Li, W., Zhou, Q., Hua, T. 2010. Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: A Review. *International Journal of Chemical Engineering*. **2010**, doi:10.1155/2010/270532.

Liang Z., Liu J. 2007. Control factors of partial nitrification for landfill leachate treatment. *Journal of Environmental Sciences*, **19**, 523-529.

Liang, Z, Liu, J. 2008. Landfill leachate treatment with a novel process: Anaerobic ammonium oxidation (Anammox) combined with soil infiltration system. *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 202-212.

Lin, S.H., Lo, C.C. 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, **31**, 2050-2056.

Lin, Sheng, H., Chang, Chih C. 2000. Treatment of landfill leachate by combined electrofenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Research*, **34** (17), 4243-4249.

Lopes de Morais, J., Peralta Zamora, P. 2005. Use of advanced oxidation processes to improve biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials* **B123** (1-3), 181-186.

López, A., Pagano, M., Volpe, A., Di Pinto, A.C. 2004. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, **54** (7), 1005-1010.

Loy, A., Horn, M., Wagner, M. 2003. Probebase-an online resource for rRNA-targeted oligonucleotide probes. *Nucleic Acids Research*, **31**, 514-516.

Malina Jr., J.F., Pohland, F.G. 1992. *Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes*. Water Quality Management Library, vol. **7**, Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, Pennsylvania.

Mantzavinos, D., Psillakis, E. 2004. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79** (5), 431-454.

Manz, W., Amann, R., Ludwig, W., Wagner, M., Schleifer, K.-H. 1992. Phylogenetic oligodeoxynucleotide probes for the major subclasses of *Proteobacteria*: problems and solutions. *Systematic and Applied Microbiology*, **15**, 593-600.

Marco, A., Esplugas, S., Saum, G. 1997. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Science and Technology*, **35** (4), 321-327.

Mobarry, B.K., Wagner, M., Urbain, V., Rittmann, B.E., Stahl, D.A. 1996. Phylogenetic probes for analyzing abundance and spatial organization of nitrifying bacteria. *Applied Environmental Microbiology*, **62**, 2156-2162.

Molinuevo, B., García, M.C., Karakashev, D., Angelidaki, I. 2009. Anammox for ammonia removal from pig manure effluents: Effect of organic matter content on process performance. *Bioresource Technology*, **100**, 2171-2175.

Monje-Ramirez, I., Orta de Velásquez, M.T. 2004. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes. *Water Research*, **38**, 2359-2367.

Mulder, A., van de Graaf, A.A., Robertson, L.A., Kuenen, J.G. 1995. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiology Ecology*, **16**, 177-184.

Neef, A., Amann, R.I., Schlesner, H., Schleifer, K.-H. 1998. Monitoring a widespread bacterial group: in situ detection of planctomycetes with 16S rRNA-targeted probes. *Microbiology*, **144**, 3257-3266.

Neyens, E., Baeyens, J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, **B98**, 33-50.

Nozhevnikova, A.N., Simankova, M.V., Litt, Y.V. 2012. Application of the microbial process of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) in biotechnological wastewater treatment. *Applied Biochemistry and Microbiology*, **48** (8), 667-684.

Ntampou, X., Zouboulis, A.I., Samaras, P. 2006. Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates. *Chemosphere*, **62**, 722-730.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., Maldonado, M.I., Gernjak, W., Perez-Estrada, L.A. 2007. Advanced oxidation process-biological system for wastewater containing a recalcitrant pollutant. *Water Science and Technology*, **55** (12), 229-235.

Pala, A., Erden, G. 2004. Chemical pretreatment of landfill leachate discharged into municipal biological treatment systems. *Environmental Engineering Science*, **21**, 549-557.

Parag, R., Gogate, Aniruddha, B., Pandit. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II. *Hybrid methods Advances in Environmental Research*, **8**, 553-597.

Paredes, D., Kuschik, P., Mbwette, T.S.A., Stange, F., Müller, R.A., Köser, H. 2007. New aspects of microbial nitrogen transformations in the context of wastewater treatment- A review. *Engineering in Life Sciences*, **7** (1), 13-25.

Peng, Y., Zhu, G. 2006. Biological removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **73**, 15-26.

Pignatello. 1992. Dark and Photoassisted Fe³⁺ Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environmental Science & Technology*, **26**, 944-951.

Pokhrel D., Viraraghavan, T. 2004. Leachate generation and treatment – A review. *Fresenius Environmental Bulletin*, **13** (3b), 223-232.

Primo, O., Rueda, A., Rivero, M.J., Ortiz, I. 2008. An integrated process, Fenton reaction-ultrafiltration, for the treatment landfill leachate: pilot plant operation and analysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **47** (3), 946-952.

Rakness K., Gordon G., Langlais B., Masschelein W., Matsumoto N., Richard Y., Robson C.M., Somiya I. 1996. Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator. *Ozone: Science and Engineering*, **18**, 209-229.

Ramos Castellanos, P., et al. 2001. *El agua, un bien para todos: conservación, recuperación y usos*. 6ª Jornadas Ambientales. Ed. Universidad de Salamanca, Salamanca.

Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P. 2008. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, **150**, 468-493.

Ried, A., Mielcke, J. 1999. The state of development and operational experience gained with processing leachate with a combination of ozone and biological treatment. *14th International Ozone World Congress, Dearborn, Vol. 2*, 65-81.

Ried, A., Mielcke, J., Wieland, A., Schaefer, S., Sievers, M. 2007. An overview of the integration of ozone systems in biological treatment steps. *Water Science and Technology*, **55** (12), 253-258.

Rivas, F.J., Beltrán, F., Frades, J., Gimeno, O. 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**, 1873-1880.

Rivas, F.J., Beltran, F., Gimeno, O., Carvalho, F. 2003. Fenton-like oxidation of landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health A*, **38**, 371-379.

Rivas, F.J., Beltrán, F., Carvalho, F., Gimeno, O., Frades, J. 2005. Study of different integrated physical-chemical + adsorption processes for landfill leachate remediation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44** (8), 2871-2878.

Rodríguez Vidal, F.J. 2003. *Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización*. Ed. Díaz de Santos, Madrid.

Saunders, F., Gould, J.P. Southerland, C.R. 1983. The effect of solute competition on ozonolysis of industrial dyes. *Water Research*, **17**, 1407-1419.

Schmid, M., Twachtmann, U., Klein, M., Strous, M., Juretschko, S., Jetten, M., Metzger, J.W., Schleifer, K.-H., Wagner, M. 2000. Molecular evidence for genus level diversity of bacteria capable of catalyzing anaerobic ammonium oxidation. *Systematic and Applied Microbiology*, **23**, 93-106.

Schmid, M., Walsh, K., Webb, R., Irene, W., Rijpstra, C., van de Pas-Schoonen, K., Verbruggen M.J. Hill, T., Moffett, B., Fuerst, J., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., Harris, J., Shaw, P., Jetten, M., Strous, M. 2003. Candidatus "*Scalindua brodae*", sp. nov., candidatus "*Scalindua wagneri*", sp. nov., two new species of anaerobic ammonium oxidizing bacteria. *Systematic and Applied Microbiology*, **26**, 529-538.

Schmid, M.C., Maas, B., Dapena-Mora, A., van de Pas-Schoonen, K., van de Vossenberg, J., Kartal, B., van Niftrik, L., Schmidt, I., Cirpus, I., Kuenen, J.G., Wagner, M., Sinninghe Damsté, J.S., Kuypers, M., Revsbech, N.P., Mendez, R., Jetten, M.S.M., Strous, M. 2005. Biomarkers for in situ detection of anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, **71**, 1677-1684.

Scott, J.P., Ollis, D.F. 1995. Integration of a chemical and biological oxidation processes for water treatment: a review and recommendations. *Environmental Progress*, **14**, 88-103.

Shalini S.S. y Joseph K. 2012. Nitrogen management in landfill leachate: Application of SHARON, ANAMMOX and combined SHARON-ANAMMOX. *Waste Management* **32**, 2385-2400.

Silva, A.C., Dezotti, M., Sant'Anna Jr, G.L. 2004. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere*, **55**, 207-214.

Snider, E.H., Porter, J.J. 1974. Ozone treatment of dye waste. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **46**, 886-894.

Soto, M., Veiga, M.C., Méndez, R., Lema, J.M. 1989. Semimicro COD determination method for high-salinity wastewater. *Environmental Technology Letters*, **10**, 541-548.

Spagni, A., Marsili,-Libelli S. 2009. Nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate. *Bioresource Technology*, **100**, 609-614.

Spagni, A., Marsili,-Libelli S., Lavagnolo, M.C. 2008. Optimisation of sanitary landfill leachate treatment in a sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, **58**, 337-343.

Statom, R.A.; Thyne, G.D. and McCray, J.E. 2004. Temporal changes in leachate chemistry of a municipal solid waste landfill cell in Florida, USA. *Environmental Geology*, **45**, 982-991.

Steensen, M. 1997. Chemical oxidation for the treatment of leachate-process comparison and results from full-scale plants. *Water Science and Technology*, **35** (4), 249-256.

Stern, M., Ramval, M., Kut, O.M., Heinzle, E. 1995. Adaptation of a mixed culture during the biological treatment of p-toluenesulfonate assisted by ozone. *7th European Congress on Biotechnology*. Niza, Francia, 19-23 Febrero.

Stern, M., Heinzle, E., Kut, O.M., Hungerbühler, K. 1996. Removal of substituted pyridines by combined ozonation/fluidized bed biofilm treatment. *Clausthaler Umwelt-Akademie, Oxidation of Water and Wastewater*. Ed. A. Vogelphohl.

Stern, M., Heinzle, E., Kut, O.M., Hungerbühler, K. 1997. Removal of substituted pyridines by combined ozonation/fluidized bed biofilm treatment. *Water Science and Technology*, **35**, 329-335.

Stockinger, H., Heinzle, E., Kut, O.M. 1995. Removal of chloro and nitro aromatic wastewater pollutants by ozonation and biotreatment. *Environmental Science and Technology*, **29**, 2016-2022.

Strous, M., van Gerben, E., Kuenen, J.G., Jetten, M. 1997. Effects of Aerobic and Microaerobic Conditions on Anaerobic Ammonium-Oxidizing (Anammox) Sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, 2446-2448.

Strous, M., Heijnen, J.J., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. 1998. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **50** (5), 589-596.

Strous, M., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. 1999. Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation. *Applied and Environmental Microbiology*, 3248-3250.

Strous, M., Kuenen, J.G., Fuerst, J.A., Wagner, M., Jetten, M.S.M. 2002. The anammox case – A new experimental manifesto for microbiological eco-physiology. *Antonie van Leeuwenhoek*, **81**, 693-702.

Sun, H.W., Yang, Q., Dong, G.R., Hou, H.X., Zhang, S.J., Yang, Y.Y., Peng, Y.Z. 2010. Achieving the nitrite pathway using FA inhibition and process control in UASB-SBR system removing nitrogen from landfill leachate. *Science China Chemistry*, **53** (5), 1210-1216.

Tang, W., Huang, C. 1996. Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environmental Technology*, **17**, 1371-1378.

Tatsi, A.A.; Zouboulis, A.I.; Matis, K.A., Samaras, P. 2003. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere*, **53**, 737-744.

Thuan, T.H., Jahng, D.J., Jung, J.Y., Kim, D.J., Kim, W.K., Park, Y.J, Kim, J.E., Ahn, D.H. 2004. Anammox bacteria enrichment in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, **9** (5), 345-351.

Timur, H., Öztürk, I. 1999. Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate. *Water Research*, **33** (15), 3225-3230.

Tizaoui, C., Bouselmi, L., Mansouri, L., Ghrabi, A. 2007. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials*, **140** (1-2), 316-324.

Trapido, M., Kulik, N., Goi, A., Veressinina, Y., Munter, R. 2009. Fenton treatment efficacy for the purification of different kinds of wastewater. *Water Science and Technology*, **60** (7), 1795-1801.

Uygur, A., Kargi, F. 2004. Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Management*, **71**, 9-14.

Umar, M., Aziz, H.A., Yusoff, M.S. 2010. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management*, **30** (11), 2113-2121.

Van de Graaf, A.A., Mulder, A., de Bruijn, P., Jetten, M.S.M., Robertson, L.A., Kuenen, J.G. 1995. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process. *Applied and Environmental Microbiology*, **61** (4), 1246-1251.

Van de Graaf, A.A., de Bruijn, P., Robertson, L.A., Jetten, M.S.M., Kuenen, J.G., 1996. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor. *Microbiology*, **142**, 2187-2196.

Van der Star, W.R.L., Abma, W.R., Blommers, D., Mulder, J.W., Tokutomi, T., Strous, M., Picioreanu, C., van Loosdrecht, M.C.M. 2007. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale Anammox reactor in Rotterdam. *Water Research*, **41**, 4149-4163.

Van Dongen L.G.J.M., Jetten M.S.M, Van Loosdrecht M.C.M. 2001a. *The Combined Sharon/Anammox Process*. IWA Publishing, London, UK, STOWA Report.

Van Dongen, U.; Jetten, M.S.M. and van Loosdrecht, M.C.M. 2001b. The Sharon-Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water Science and Technology*, **44** (1), 153-160.

Van Hulle, S.W.H., Volcke, E.I.P., López Teruel, J., Donckels, B., van Loosdrecht, M.C.M., Vanrolleghem, P.A. 2007. Influence of temperature and pH on the kinetics of the Sharon nitrification process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **82**, 471-480.

Van Kempen, R.; Mulder, J.W.; Uijterlinde, C.A. and Loosdrecht, M.C.M. 2001. Overview: full scale experience of the Sharon process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Water Science and Technology*, **44** (1), 145-152.

Veiga, M.C., Soto, M., Méndez, R., Lema, J.M. 1990. A new device for measurement and control of gas production by bench scale anaerobic digesters. *Water Research*, **24**, 1551-1554.

Vilar, A., Gil, S., Aparicio, M.A., Kennes, C., Veiga, M.C. 2006. Application of anaerobic and ozonation processes in the landfill leachate treatment *Water Practice and Technology*. **1** (3),doi: 10.2166/WPT.2006.054.

Vilar, A., Gil, S., Aparicio, M.A., Mato, T., Rey, G., Kennes, C., Veiga, M.C. 2006. *Red Temática Mesa Española de Tratamiento de Aguas*, 241-244, Valencia.

Vilar A., Gil S., Mato T., Rey G., Kennes C., Veiga M.C. 2008. Tratamiento anaerobio de lixiviado de vertedero de RSU: efecto de la aplicación de la ozonación en la eficacia del sistema. *Tecnología del Agua*, **292**, 38-43.

Vogel A.I. Jeffery G.H., Bassett J., Mendham J., Denney R.C. 1991. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 5ª Ed, Longman Scientific & Technical, New York; John Wiley & Sons.

- Vogelpohl, A. 2007. Applications of AOP in wastewater treatment. *Water Science and Technology*, **55** (12), 207-211.
- Wang, C.C., Lee, P.H., Kumar, M., Huang, Y.T., Sung, S., Lin, J.G. 2010. Simultaneous partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and denitrification (SNAD) in a full-scale landfill-leachate treatment plant. 2010. *Journal of Hazardous Materials*, **175**, 622-628.
- Wang, P.I., Lau, W.C., Fang, H.H.P., Zhou, D. 2000. Landfill leachate treatment with combined UASB and Fenton coagulation. *Journal of Environmental Science and Health A. Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **35**, 1981-1988.
- Wang, P., Lau, W.C.I., Fang, H.P.P. 2002. Ozonation of refractory chemicals in leachate with hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Sciences*, **14** (4), 495-500.
- Wang, F., Smith, D.W., Gamal El-Din, M. 2003. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review. *Journal of Environmental Engineering and Science*, **2** (6), 413-427.
- Wang, F., Gamal El-Din, M., Smith, D.W. 2004a. Ozonation of biologically treated landfill leachate: treatment efficiency and molecular size distribution analysis. *Environmental Technology*, **25**, 1277-1283.
- Wang, F., Gamal El-Din, M., Smith, D.W. 2004b. Oxidation of aged raw landfill leachate with O₃ only and O₃/H₂O₂: treatment efficiency and molecular size distribution analysis. *Ozone: Science and Engineering*, **26** (3), 287-298.
- Wang, F., Smith, D.W., Gamal El-Din, M., 2006. Aged raw landfill leachate: membrane fractionation, O₃ only and O₃/H₂O₂ oxidation, and molecular size distribution analysis. *Water Research*, **40** (3), 463-474.
- Wang, X., Chen, S., Gu, X., Wang, K. 2009. Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, fenton oxidation and biological aerated filter process. *Waste Management*, **29** (4), 1354-1358.
- Wallin. 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, **8**, 125-131.
- Wiszniewski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Weber, J.V. 2006. Landfill leachate treatment methods: A review. *Environmental Chemistry Letters*, **4** (1), 51-61.
- Wu, J.J., Wu, C-C., Ma, H-W., Chang, C-C. 2004. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Chemosphere*, **54**, 997-1003.

Yan, J., Hu, Y.Y. 2009. Comparison of partial nitrification to nitrite for ammonium-rich organic wastewater in sequencing batch reactors and continuous stirred-tank reactor at laboratory-scale. *Water Science and Technology*, **60** (11), 2861-2868.

Yoo, H.C., Cho, S.H., Ko, S.O. 2001. Modification of coagulation and Fenton oxidation processes for cost-effective leachate treatment. *Journal of Environmental Science and Health A* **36**, 39-48.

Zhang, H., Choi, H.J., Huang, C.P. 2005. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, **B125** (1-3), 166-174.

Zhang, H., Zhang, D., Zhou, J. 2006. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, **B135**, 106-111.

Zhang, H., Choi, H.J., Huang, C.P. 2006. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. *Journal of Hazardous Materials*, **B136**, 618-623.

Zgajnar Gotvajn, A., Tisler, T., Zagorc-Koncan, J. 2009. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 1446-1456.

Zhou, H., Smith, D.W. 2002. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science*, **1**, 247-264.



ANEXO A

Application of Anaerobic and Ozonation Processes in the Landfill Leachate Treatment



Application of Anaerobic and Ozonation Processes in the Landfill Leachate Treatment

A. Vilar, S. Gil, M. A. Aparicio, C. Kennes, M. C. Veiga

Chemical Engineering Laboratory, Faculty of Sciences, University of A Coruña
Alejandro de la Sota nº 1, 15008, A Coruña, Spain.

E-mail: avilar@udc.es, sgil@udc.es, aaparicio@udc.es, kennes@udc.es, veiga@udc.es.

Abstract The optimization of leachate treatment was investigated as well as the configuration of a biological-ozonation process. The leachate used for the experiments was diluted to 1/5 with tap water and treated anaerobically. The anaerobic effluent and the raw leachate were treated with ozone in order to increase their biodegradability getting the minimum organic matter removal. Both were submitted to the ozonation process, applying a constant ozone dose and varying the contact time. The ozonation of raw leachate produced a decrease of COD and BOD₅ concentrations as well as BOD₅/COD ratios, applying an ozone dose of 38.72 mg/L·min and contact times between 15 and 60 minutes. Ozonation as a pre-treatment process to the biological system did not improve the biodegradability of the raw leachate. The anaerobic effluent from the reactor fed with leachate diluted to 1/5, was subjected to an ozone dose of 34.99 mg/L·min and applying different contact times. BOD_f values increased from 74.75 up to 1220 mg/L and BOD_f/COD ratios reached values higher than 1. Then, the application of ozone to the anaerobic effluent led to the improvement of the biodegradability of the leachate as well as the BOD_f/COD ratio for all the contact times used.

Keywords: Anaerobic treatment, Biodegradability, Landfill leachate, Ozonation.

Introduction

Landfill leachate is a complex wastewater as its characteristics depend on the age of the landfill, the origin, the type of wastes in the landfill, the seasonal variations, etc. This fact means that the leachate treatment is affected by its composition. Landfill leachates are usually characterized by high concentrations of both organic and nitrogenated compounds, metals, recalcitrant organic matter and alkalinity. One of the parameters commonly used in order to select the treatment process is the age of the leachate and its biodegradability, whose typical indicator is the biological oxygen demand to chemical oxygen demand ratio (BOD/COD). Normally, this ratio lies within the range 0.05-0.8 (Alvarez-Vazquez *et al.*, 2004). Leachates can be classified according to their biodegradability and, therefore, their age. It can be a young, a mature or an old leachate. Young leachates have a low biodegradability and high organic loads due to the presence of fatty acids. Mature leachates have intermediate biodegradability and lower fatty acids loads. Old leachates have low biodegradability and organic loads constituted by complex molecules with a high molecular weight, such as humic and fulvic acids.

Many authors have investigated different treatment systems as biological, chemical or physical processes. The application of advanced oxidation processes in the leachate treatment has been investigated as well (Wang *et al.*, 2003). However, the most effective treatments are usually obtained with the combination of several treatment technologies, such as H₂O₂/UV,

ozone/catalyst and a biological process (Steensen, 1997), Fenton and biological processes (Lau *et al.*, 2001), coagulation-flocculation, ozone and a biological process (Bila *et al.*, 2005), etc. When the BOD/COD ratio is lower than 0.30, physical-chemical processes are more effective than biological systems, which offer good results when this ratio is high. Nevertheless, advanced oxidation processes can not only remove organic matter but also increase the BOD/COD ratio as well as the biodegradability of the leachate (Fang *et al.*, 2004).

Ozone is known to be an effective oxidant for several applications, such as pollutant degradation or water disinfection, due to its high oxidation potential (Haaepa *et al.*, 2002). Ozone can react through two different mechanisms with the compounds present in the water, with a direct reaction or through an indirect reaction, which involves the generation of $\cdot\text{OH}$ radicals in the decomposition of ozone. By means of these reactions, organic compounds with long chains can be fragmented in lower chains, with an increase of their biodegradability, or degraded to carbon dioxide.

The use of ozone for mineralization of recalcitrant organic matter has been widely studied, with good results in the elimination of biorefractory COD. Baig and Liechti (2001) studied the full-scale treatment of a landfill leachate with a COD concentration of 1400 mg/L. The treatment consisted of a nitrification-denitrification system, and lime and FeCl_3 precipitation with a final treatment with an ozone dose of 600 mg O_3/L , resulting in 88% global COD removal.

However, ozonation can be used in order to increase the biodegradability of the wastewater by partial oxidation, using low ozone doses. Wang *et al.* (2004) studied the effect of ozone doses on COD reduction in a biologically treated leachate, showing removal efficiencies of 47% and 75% at ozone doses of 2.6 and 8.4 g/L, respectively. Nevertheless, the highest increase of the BOD_5 value from 17 up to 72 mg/L occurred at an ozone dose of 2.6 g/L. A dose increase resulted in a BOD_5 decrease. The combined treatment through ozonation and biological process, carrying out ozonation before the biological process, can increase the biodegradability, resulting in a higher BOD/COD ratio (Geenens *et al.*, 2000), and therefore, in a more efficient COD removal in the biological process.

The aim of this work was the optimization of leachate treatment, determining the best configuration using biological and ozonation processes. First, the raw leachate was treated with ozone. In a second assay, the leachate was diluted with tap water and biologically treated. Then, the anaerobic effluent was treated with ozone in order to increase its biodegradability with a minimum organic matter removal. Results from both experiments revealed the optimal configuration for the ozonation process in the combined biological-ozonation treatment.

Materials and Methods

The leachate studied was collected from a landfill in the province of A Coruña (Spain) and refrigerated at 4°C. The leachate is characterised by high COD (8.48-13.33 g/L) and ammonium (3.02-4.47 g N/L) concentrations. Raw leachate can be considered a mature leachate with a BOD_5/COD ratio of 0.35. In order to increase this ratio the ozonation process was applied to the anaerobic pre-treated effluent.

The biological treatment was carried out in a lab-scale Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (UASB). The leachate was diluted to 1/5 with tap water before the anaerobic process.

In the ozonation studies, a tubular reactor (high 63 cm and inner diameter 6 cm) with a porous plate with 10-40 μm pore diameter, and an Erwin Sander 307.1 lab-scale ozone

generator were used. Ozonation was carried out at room temperature (around 20°C) and the gas flow rate was 20 L/h. Ozone gas was produced from pure oxygen. Erlenmeyer flasks containing 1% KI solution were connected in series to the reactor in order to determine the input and output concentrations of ozone gas passing through the reactor, and remove the residual ozone in the exit gas. At the end of the ozonation process, residual ozone was purged out from the liquid phase and reactor headspace by bubbling nitrogen for about 15 minutes. Different assays were carried out using raw leachate and anaerobic effluent at a constant ozone dose, varying the contact time.

The effluent from the anaerobic reactor fed raw leachate diluted to 1/5 with tap water was submitted to the ozonation process. The ozone dose was maintained around 34.99 mg/L·min, varying the contact time from 10 up to 120 minutes. The raw leachate was submitted to the ozonation process as well. The ozone dose was fixed around 38.72 mg/L·min, varying the contact time from 15 up to 60 min.

VSS, COD and BOD were analyzed according to *Standard Methods* (APHA, 1998). Ammonium and pH were measured using selective electrodes. Ozone concentrations in the inlet and outlet gas streams were measured by iodometric titration (Rakness *et al.*, 1996).

Results and discussion

Ozone treatment

Raw leachate

The raw leachate was submitted to the ozonation process. The ozone dose was fixed at 38.72 mg/L·min, varying the ozone contact time from 15 up to 60 minutes. Figure 1 shows COD and BOD₅ concentrations, and COD removal efficiencies versus contact time.

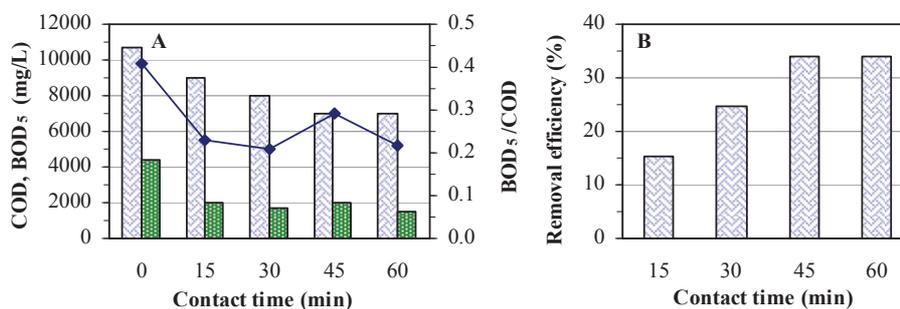


Figure 1 Effect of the ozone contact time on the raw leachate using a mean ozone dose of 38.72 mg O₃/L·min. A. Evolution of COD (▨) and BOD₅ (▤) concentrations in the left axis, and BOD₅/COD ratio (◆) in the right axis; B. COD removal efficiency percentage (▨).

In the raw leachate, the COD and BOD₅ concentrations were 10660 and 4360 mg/L, respectively. The BOD₅/COD ratio was 0.41 which is higher than 0.3, the minimum value considered appropriate for the efficient application of a biological treatment. As shown in Figure 1A, the COD decreased from 10660 mg/L to 7020 mg/L when the contact time increased up to 45 minutes. The percentage of COD removal for the contact times of 45 and 60 min was 34.1% (Figure 1B). The BOD₅ concentration diminished from 4360 to 2050 mg/L after 15 min of ozonation, remaining practically constant at higher contact times, between 2000 and 1500 mg/L. Therefore, the BOD₅/COD ratio decreased stepwise with the

contact time, obtaining a minimum of 0.21 at 30 min of ozonation. For longer ozone contact times, the BOD_5/COD ratio varied between 0.29 and 0.22.

The ozonation of raw leachate with high BOD_5 concentrations produced a low BOD_5/COD ratio, and therefore, low biodegradability. When increasing the contact time, the organic matter removal increased and the BOD_5 went down. This fact showed that ozone reacted first with the biodegradable organic matter and the refractory organic compounds were not oxidized simultaneously. For 45 and 60 minutes contact time, the COD and BOD_5 concentrations remained constant.

The application of ozonation as a pre-treatment process to the biological system did not improve the biodegradability of the raw leachate, and the biodegradable matter was oxidized.

Effluent from the anaerobic reactor fed diluted leachate

The biological treatment of the leachate was carried out in a lab-scale anaerobic reactor which was operated at 36°C. The anaerobic reactor was fed with leachate diluted to 1/5 with tap water, applying an OLR around 0.70-0.93 g COD/L·d and keeping the HRT constant at 2.02 days. In these conditions, the mean COD removal percentage was 30.5%.

The effluent generated in this reactor was submitted to the ozonation process. The ozone dose was maintained around 34.99 mg/L·min, varying the contact time from 10 to 120 minutes. The results are plotted in Figure 2.

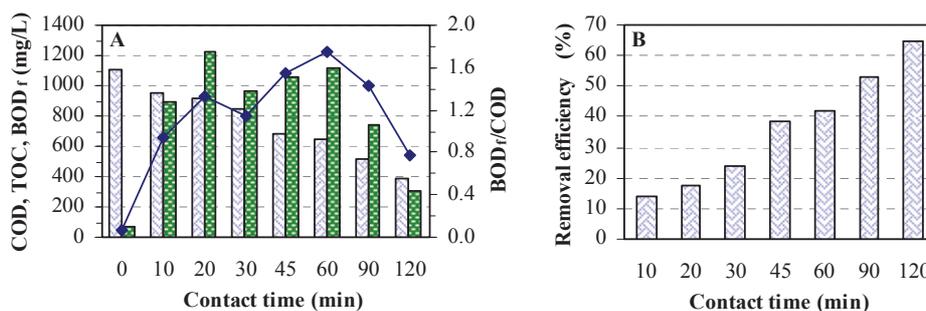


Figure 2 Effect of the ozone contact time on the effluent from an anaerobic reactor fed diluted leachate, applying a mean ozone dose 34.99 mg $O_3/L \cdot min$. A. Evolution of COD (▨) and BOD_f (▤) concentrations in the left axis, and BOD_f/COD ratio (◆) in the right axis; B. removal percentages of COD (▨).

In Figures 1 and 2 the BOD values were obtained from non-filtrated samples and the COD values were determined in filtrated samples

The COD and BOD_f concentrations of the anaerobic effluent were 1108.45 and 74.75 mg/L, respectively. The BOD_f/COD ratio was 0.07. As shown in Figure 2A, the BOD_f increased significantly at the lowest ozone contact time of 10 min, from 74.75 mg/L in the anaerobic effluent up to 895 mg/L, and reached a maximum of 1220 mg/L at 20 min contact time. The BOD_f/COD ratio was also rising up to 1.74, obtained with 60 min of contact time, and decreased to 0.77 for longer contact times. However, the percentages of organic matter removal increased stepwise with the contact time, reaching values of up to 64.6% COD for a 120 min contact time (Figure 2B).

So, when applying an ozone dose around 34.99 mg/L·min at 20 min contact time, the BOD_T values increased considerably, the BOD_T/COD ratio reached values higher than 1, and low percentages of mineralised organic matter were obtained, lower than 20% COD removal.

As shown in Figure 2, the application of ozone to the effluent from the anaerobic reactor fed diluted leachate, improved the biodegradability, as the BOD_T/COD ratio increased for all contact times applied. The highest values of BOD_T/COD ratio and BOD_T concentration were obtained for contact times of 60 and 20 minutes, respectively.

Conclusion

The ozonation of raw leachate, applying an ozone dose of 38.72 mg/L·min and different ozone contact times from 15 up to 60 minutes, led to the decrease of the COD and BOD_5 concentrations as well as the BOD_5/COD ratio. The ozonation of the raw leachate with a high BOD_5 concentration, of 4360 mg/L, produced low BOD_5/COD ratios between 0.21 and 0.29, and therefore, low biodegradability. Ozonation as a pre-treatment process to the biological system did not improve the biodegradability of the leachate, and oxidized the biodegradable matter.

The application of ozone to the effluent from the anaerobic reactor treating leachate improved the biodegradability of the leachate for all contact times applied, as well as the BOD_T/COD ratio. The highest values of BOD_T/COD ratio, 1.74, and BOD_T concentration, 1220 mg/L, were obtained for contact times of 60 and 20 minutes, respectively.

In order to optimize the leachate treatment by combining biological and ozonation processes, it is necessary to consider that the biodegradable matter should be removed biologically. The ozonation of the effluent from the biological stage involves the oxidation of the refractory organic matter increasing, therefore, its biodegradability.

Nomenclature

COD: Chemical Oxygen Demand

BOD_5 : Biological Oxygen Demand after 5 days of incubation

BOD_T : Biological Oxygen Demand after 28 days of incubation

BOD/COD ratio: ratio commonly used to evaluate the biodegradability of the wastewater

HRT: Hydraulic Retention Time

OLR: Organic Loading Rate

VSS: Volatile Suspended Solids

Acknowledgements

The present research has been funded by the Spanish Ministry of Environment (project 2.6-257/2005/3-B). A. Vilar is grateful to the University of A Coruña for her fellowship (2005-06).

References

- Alvarez-Vazquez H., Jefferson, B. and Judd S.J. (2004). Membrane bioreactors vs. conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79** (10), 1043-1049.
- Baig S. and Liechti P.A. (2001). Ozone treatment for biorefractory COD removal. *Water Science and Technology*, **43** (2), 197-204.
- Fang H.H.P., Lau I.W.C. and Wang P. (2004). 'Anaerobic treatment of Hong Kong leachate followed by chemical oxidation', 4th IWA World Water Congress and Exhibition, Marrakech.

- Geenens D., Bixio B. and Thoeye C. (2000). Combined ozone-activated sludge treatment of landfill leachate, *Water Science and Technology*, **44** (2-3), 359-365.
- Haapea P., Korhonen S. and Tuhkanen T. (2002). Treatment of industrial landfill leachates by chemical and biological methods: ozonation + hydrogen peroxide, hydrogen peroxide and biological post-treatment for ozonated water. *Ozone Science and Engineering*, **24**, 369-378.
- Lau I.W.C., Wang P. and Fang H.H.P. (2001). Organic removal of anaerobically treated leachate by Fenton coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, **127** (7), 666-669.
- Rakness K., Gordon G., Langlais B., Masschelein W., Matsumoto N., Richard Y., Robson C.M. and Somiya I. (1996). Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator. *Ozone Science and Engineering*, **18** (3), 209-229.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998). 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Steensen M. (1997). Chemical oxidation for the treatment of leachate-process comparison and results from full-scale plants. *Water Science and Technology*, **35** (4), 249-256.
- Wang F., Smith D.W. and Gamal El-Din M. (2003). Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review. *Journal of Environmental Engineering and Science*, **2** (6), 413-427.
- Wang F., Gamal El-Din M. and Smith, D.W. (2004). Ozonation of biologically treated landfill leachate: treatment efficiency and molecular size distribution analysis. *Environmental Technology*, **25**, 1277-1283.



ANEXO B

Optimization of the landfill leachate treatment by the Fenton process



Optimization of the landfill leachate treatment by the Fenton process

Almudena Vilar, Marta Eiroa, Christian Kennes & Maria C. Veiga

Chemical Engineering Laboratory, Faculty of Sciences, University of A Coruña, A Coruña, Spain

Keywords

biodegradability; Fe²⁺ dosage; Fenton process; H₂O₂ dosage; landfill leachate.

Correspondence

M. C. Veiga, Chemical Engineering Laboratory, Faculty of Sciences, University of A Coruña, Rúa da Fraga nº10, 15008-A Coruña, Spain.
Email: veiga@udc.es

doi:10.1111/j.1747-6593.2012.00333.x

Abstract

The Fenton process was used with the objective of improving the biodegradability of the leachate pretreated biologically up to a value compatible with a subsequent biological treatment. The optimum reaction and settlement pH was 3, both for the organic matter removal and for the improvement of the biodegradability. The chemical oxygen demand (COD) removal increased at increasing Fe²⁺ dosages, from 75.6% for 300 mg/L to 89.0% for 1400 mg/L. The most significant enhancement (84.8%) was obtained with 800 mg Fe²⁺/L. However, the biological oxygen demand/chemical oxygen demand ratio (BOD/COD) was almost the same at all the Fe²⁺ dosages, around 0.29. Moreover, varying the H₂O₂ concentration between 600 and 3600 mg/L, COD removal percentages were between 85.9 and 89.0%. However, the BOD/COD ratio increased at increasing H₂O₂ dosage up to 3000 mg/L, from 0.12 at 600 mg/L to 0.29 at 3000 mg/L.

Introduction

Landfill leachates are considered one of the types of wastewater with the greatest environmental impact. There are many factors affecting the quality of leachates, i.e. waste type and composition, landfilling technique, seasonal weather variation, age of the landfill, etc. Leachates are normally classified depending on the age of the landfill into young, medium or mature leachates. Young leachates have high organic matter content and high biodegradability. However, mature leachates show the lowest values of organic matter and the lowest biodegradability properties, with biological oxygen demand/chemical oxygen demand (BOD/COD) ratios below 0.1.

There is a wide range of different approaches and technologies available for efficient treatment of leachates. The biological treatments, including aerobic and anaerobic processes, are the most economically efficient method for the removal of biodegradable organic compounds. Biological processes have been shown to be very effective when the BOD/COD ratio is high, but this ratio generally decreases with the age of the landfill because most of the organic compounds in the stabilized leachate are inhibitory, toxic or refractory to biological treatment (Wiszniewski *et al.* 2006). Traditionally, the removal of recalcitrant compounds can be achieved by advanced oxidation processes (AOP).

AOP involve the generation of the hydroxyl radical, which has a very high oxidation potential and is able to oxidize almost all organic pollutants. Researches about AOP reported in the literature demonstrate their high efficiency on the

organic matter removal from the leachate. Nevertheless, AOP aiming at complete mineralization might become extremely cost-intensive as a unique process because the highly oxidized end products formed during chemical oxidation tend to be refractory to total oxidation by chemical means (Mantzavinos & Psillakis 2004). A significant decrease of overall leachate treatment cost could be obtained by the combination of AOP with a biological process and/or with other physical-chemical technologies, once the efficiency of these combinations has been proved (Lopes de Morais & Peralta Zamora 2005; Rivas *et al.* 2005; Primo *et al.* 2008).

The Fenton process is one of the most common AOP applied to the degradation of a great variety of industrial wastewaters, including pharmaceutical, textile, chemical, paper pulp, food processing, cork processing, oil shale semi-coke leachate, landfill leachate, etc. (Bautista *et al.* 2008; Trapido *et al.* 2009). This technology is defined as the catalytic generation of hydroxyl radicals resulting from the chain reaction between ferrous iron and hydrogen peroxide, and the oxidation of organic compounds (RH) by Fenton reagents can proceed by the following chain reactions (Kang & Hwang 2000; Neyens & Baeyens 2003).





The Fenton process is simple and easy to operate; it can be performed at ambient temperature, energy input is not necessary and commonly requires a relatively short reaction time compared with other AOP. Moreover, the reagents are readily available, easy to store and relatively safe to handle (Primo *et al.* 2008). As well, it is considered to be one of the most cost-effective options for treating landfill leachate (Deng 2007; Hermosilla *et al.* 2009; Wang *et al.* 2009).

A potentially attractive alternative to complete oxidation by AOP is the use of a chemical oxidation pretreatment step to convert initial biorecalcitrant organics to more readily biodegradable intermediates, followed by biological oxidation of these intermediates to biogas, biomass and water (Lopez *et al.* 2004; Mantzavinos & Psillakis 2004; Lopes de Morais & Peralta Zamora 2005; Barnes *et al.* 2007). However, it should be taken into account that the application of AOP to wastewater with high biodegradability could oxidize not only the recalcitrant compounds but also the biodegradable organic matter, which would increase the cost of the treatment. Therefore, an appropriate option could be the combination of the biological treatment followed by an AOP, and a subsequent biological treatment or the recirculation to the previous biological process. This combination is the one proposed in this research in order to improve the treatment of landfill leachate.

The aim of this study was to optimize the treatment of the landfill leachate by the Fenton process. This process was used with the objective of improving the biodegradability of the leachate pretreated biologically up to a value compatible with a subsequent biological treatment. In order to optimize this process, different pH, iron dosages, hydrogen peroxide dosages and reaction times were assayed.

Materials and methods

Analytical methods

In this study, two different leachates were used, both collected from a landfill of urban solid wastes in the province of A Coruña (Spain) after being biologically treated. Leachate samples were taken with polyethylene bottles and were preserved in refrigerator at 4°C. The characterization of the landfill leachates was undertaken measuring the following parameters.

COD was analysed by the closed reflux method (*Standard Methods*, APHA 1998). Dissolved organic carbon (DOC) was determined by the combustion infrared method using a TOC-5050A Shimadzu (Shimadzu, Kyoto, Japan) (*Standard Methods*, APHA 1998). Total suspended solids, volatile suspended solids (VSS) and pH were also evaluated according to

Standard Methods (*Standard Methods*, APHA 1998). BOD was determined using BOD systems (Velp Scientifica, Usmate Velate Monza e Brianza, Italy) in which the internal pressure is translated by a microprocessor directly into BOD. The BOD values used in this study are the ultimate BOD because the used sludge was not acclimatized to the leachate.

Ammonium was analysed by a colorimetric method based in the reaction of ammonium anion with hypochlorite and phenol. The absorbance of the compound obtained was determined at 635 nm using an ultraviolet/visible (UV/VIS) spectrophotometer (Lambda 11, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). Nitrate was determined by capillary electrophoresis using a Hewlett Packard ^{3D}CE system (Palo Alto, CA, USA) with a microcapillary tube of fused silica [40 cm × 50 µm internal diameter (ID)]. A sodium phosphate solution was employed as the electrolyte and UV detection was undertaken at a wavelength of 214 nm. The concentration of residual hydrogen peroxide was calculated using the iodometric method (Vogel 1989).

Experimental procedure

The Fenton assays were performed in duplicate in batch mode using non-diluted landfill leachate after being biologically treated. They were undertaken using different pH, iron dosages, hydrogen peroxide dosages and reaction times in order to optimize the operational conditions of the Fenton process. The experiments were carried out at a temperature around 20°C in a conventional jar-test apparatus, equipped with six beakers of 500 mL volume. At the beginning of the assays, the pH of the leachate was adjusted to 3 (except for the reaction pH experiments), and there was no control of the pH during the Fenton reaction. After that, ferrous sulphate (Fe²⁺) was added and the reaction was initiated by adding hydrogen peroxide (H₂O₂). The reaction took place at 250 rpm during 2 h, except for the time assays.

Afterwards, the excess of hydrogen peroxide was removed by heating the samples at 50°C during 1 h (Barnes *et al.* 2007; Deng 2007). Then, the beakers were stirred at 50 rpm during 10 min for the coagulation. In some assays, aliquots were taken to adjust the pH at different values and study its effect on the coagulation. Finally, the samples were allowed to settle and the supernatants were analysed in order to evaluate the efficiency of the Fenton process.

Results and discussion

Two different leachates were used in the present research, both collected after the biological treatment of leachates of a landfill of urban solid wastes. Initially, the characterization of the landfill leachates was undertaken and their composition is presented in Table 1. Both leachates are characterized by high organic matter concentrations but very low

Table 1 Characterization of the landfill leachates (all parameters in mg/L, except pH)

	Leachate I	Leachate II
pH	7.4	7.2
COD	13782	6629
BOD	45	156
BOD/COD	0.02	0.02
DOC	5277	3330
N-NH ₄ ⁺	41.6	11.2
N-NO ₃ ⁻	1220.4	754.0
TSS	2335.7	1520.3
VSS	1692.9	1280.1

COD, chemical oxygen demand; BOD, biological oxygen demand; DOC, dissolved organic carbon; TSS, total suspended solids; VSS, volatile suspended solids.

biodegradability, which was expected because the biodegradable organic matter was removed in the previous biological treatment. The biodegradability is one of the parameters commonly used to select the best process for the treatment. In this study, the BOD/COD ratios are very low; therefore, the Fenton process could be adequate to remove the recalcitrant organic matter and increase the biodegradability of the leachates. This process was used with the objective of improving the overall leachate biodegradability, evaluated in terms of BOD/COD ratio, up to a value compatible with biological treatment. In order to optimize the Fenton process, different pH, iron dosages, hydrogen peroxide dosages and reaction times were assayed.

Effect of pH

At the beginning of the assays with leachate I, when the pH was being adjusted, the variation of the aspect of the supernatant at decreasing pH was observed. The brown colour of the raw leachate was changing to yellow (Fig. 1a). Part of the organic matter present in the leachate precipitated with the decrease of the pH, as the COD and DOC concentrations showed (Fig. 1b). Percentages around 69 and 75% of COD and DOC, respectively, were removed of the supernatant by only adjusting the pH at 3. However, the pH reduction did not affect the BOD/COD ratio, which was kept at 0.02.

These results are according to those reported by Rivas *et al.* (2005), who evaluated several combinations of different processes for the landfill leachate treatment. A COD reduction around 60% was reached after carrying out both the previous acidic precipitation and the further coagulation-flocculation at pH 3.5 after addition of ferric ion 0.01 mol/L. The precipitation of the fraction of the humic substances was undertaken with sulphuric acid at pH 2, removing around 33% of COD. The acidic precipitation of the humic substances together with the coagulation favoured by the iron present in the leachate could explain our results.

The same effect was observed when the pH was increased after carrying out the Fenton reaction under the same conditions, such as pH 3, 900 mg Fe²⁺/L, 3180 mg H₂O₂/L and 2 h of reaction time. The pH of the different beakers was adjusted between 2 and 7 to carry out the coagulation-flocculation process and the settlement. As it is shown in Fig. 2, the COD and DOC concentrations decreased at decreasing pH values. Final COD values around 8450 and 2350 mg/L were obtained at pH 7 and 2, respectively. These facts guess that the neutralization at pH 7 is not only unnecessary but also damaging for the efficiency of the treatment. Taking into account these results, the coagulation and settlement were carried out at pH 3 in the following assays.

This is in concordance with the results obtained for other authors studying the effect of the pH on the COD removal by coagulation. Gau & Chang (1996) observed that the optimum pH for the coagulation was 4. Kang & Hwang (2000) tested the pH range from 2 to 9, obtaining an optimum pH range 3–6 to maximize the COD removal efficiency by coagulation, lower than the pH range of 6–9 generally showed in literature.

After the coagulation-flocculation process at pH 3, the time for solid-liquid separation by settlement was of several hours. In the literature, settlement periods from some minutes to several days are reported (Deng & Englehardt 2006; Hermosilla *et al.* 2009). Some authors state alternatives to settlement such as sand-filtration or membrane processes, in order to reduce the space requirements and increase the efficiency of the separation process (Bautista *et al.* 2008; Primo *et al.* 2008).

Effect of reaction pH

In order to optimize the reaction pH, the Fenton assays were carried out with leachate I adding 800 mg Fe²⁺/L and 3000 mg H₂O₂/L. According to the literature, low pH favours Fenton oxidation (Deng & Englehardt 2006), so the reaction pH was varied between 2 and 7. The reaction time was 2 h and the coagulation and the settlement took place at pH 3 in order to maintain the same conditions. COD and DOC concentrations and BOD/COD ratios are shown in Fig. 3. Both the lowest COD concentration and the highest BOD/COD ratio were obtained at reaction pH 3. Therefore, the optimum reaction pH was 3, both for the organic matter removal and for the improvement of the biodegradability. The COD and DOC concentrations in raw leachate were 13 890 and 5450 mg/L, respectively, COD and DOC removal percentages were both around 90.0% for the reaction pH 3. Therefore, the following Fenton assays were carried out at a reaction pH of 3 according to several authors such as Deng (2007) and Primo *et al.* (2008).

Effect of Fe²⁺ dosage

The influence of the Fe²⁺ dosage on the efficiency of the Fenton process was studied using both leachates. The assays

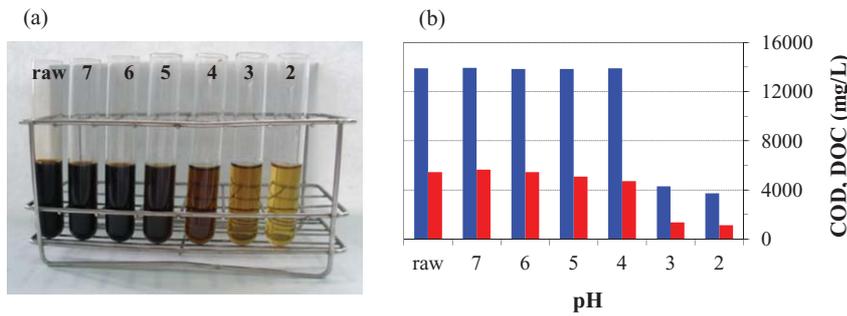


Fig. 1. (a) Visual aspect of the leachate supernatant with the pH decrease from the raw leachate to pH 2; (b) evolution of the chemical oxygen demand (COD, ■) and dissolved organic carbon (DOC, ■) concentrations at decreasing pH values.

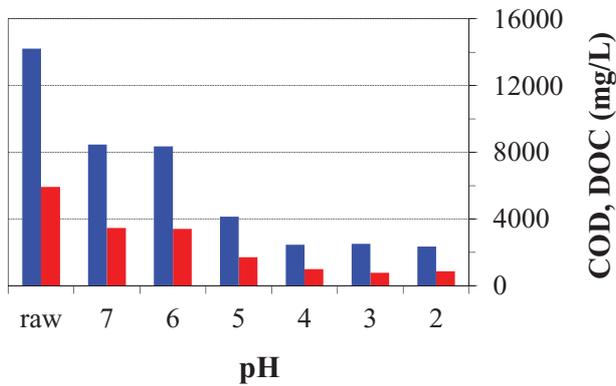


Fig. 2. Evolution of the chemical oxygen demand (COD, ■) and dissolved organic carbon (DOC, ■) concentrations at decreasing pH values for coagulation-flocculation, after carrying out the Fenton reaction at the same conditions (900 mg Fe²⁺/L and 3180 mg H₂O₂/L).

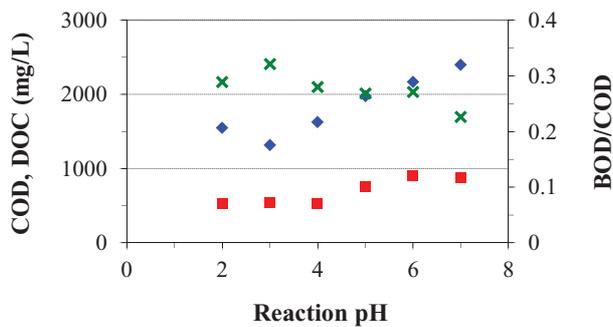


Fig. 3. Chemical oxygen demand (COD, ◆) and dissolved organic carbon (DOC, ■) concentrations and biological oxygen demand (BOD)/COD ratios (×) obtained at different reaction pH, after carrying out the Fenton reaction at the same conditions (800 mg Fe²⁺/L and 3000 mg H₂O₂/L).

were carried out at pH 3 maintaining the H₂O₂ concentration at 3500 mg/L and varying the Fe²⁺ dosage from 300 to 1400 mg/L, the reaction time was 2 h. The obtained COD concentrations and BOD/COD ratios are shown in Fig. 4. The initial COD of leachate I was 13 332 mg/L and the BOD/COD

ratio was almost nil, showing its low biodegradability. An organic matter removal of 68.2% was attained by only adjusting the pH at 3, obtaining a COD concentration of 4239 mg/L (Fig. 4a). After the Fenton reaction, the COD removal increased at increasing Fe²⁺ dosages, from 75.6% for 300 mg/L to 89.0% for 1400 mg/L. The most significant enhancement was until 800 mg/L, obtaining a COD removal percentage of 84.8% at this Fe²⁺ concentration. However, the BOD/COD ratio was almost the same at all the Fe²⁺ dosages, around 0.29.

Although the organic matter was lower in leachate II, with an initial COD of 6629 mg/L, the results obtained are similar to the ones of leachate I. A removal organic matter of 76.2% was attained by only adjusting the pH at 3, achieving a COD concentration of 1578 mg/L (Fig. 4b). Until a Fe²⁺ dosage of 800 mg/L, the COD removal increased at increasing Fe²⁺ concentrations; while at Fe²⁺ dosages of 800 mg/L and higher, the COD removal was almost constant around 90.8%. The BOD/COD ratio was approximately the same at all the Fe²⁺ dosages, being the average value 0.44.

From the obtained results, it can be concluded that a Fe²⁺ dosage of 800 mg/L is sufficient to remove the organic matter and increase the biodegradability. Therefore, the following experiments were performed at an Fe²⁺ concentration of 800 mg/L because dosages of Fenton reagents determine the operating costs of the process. Moreover, excess iron salt contributes to an increase in effluent total dissolved solids and electrical conductivity, as well as in the amount of iron sludge that requires treatment.

In the literature, there are large discrepancies in the reported optimum dosages and organic matter removals ascribed to variations in leachate quality (Deng & Englehardt 2006). Lopez *et al.* (2004) studied the Fenton process as pre-treatment for the leachate from a municipal landfill to find the optimum conditions for the improvement of the biodegradability. The organic matter concentration of the leachate was similar to our study, being the COD 10 540 mg/L. The maximum COD removal was about 60%, using a similar iron dosage (830 mg/L) but a higher hydrogen peroxide concentration (10 000 mg/L).

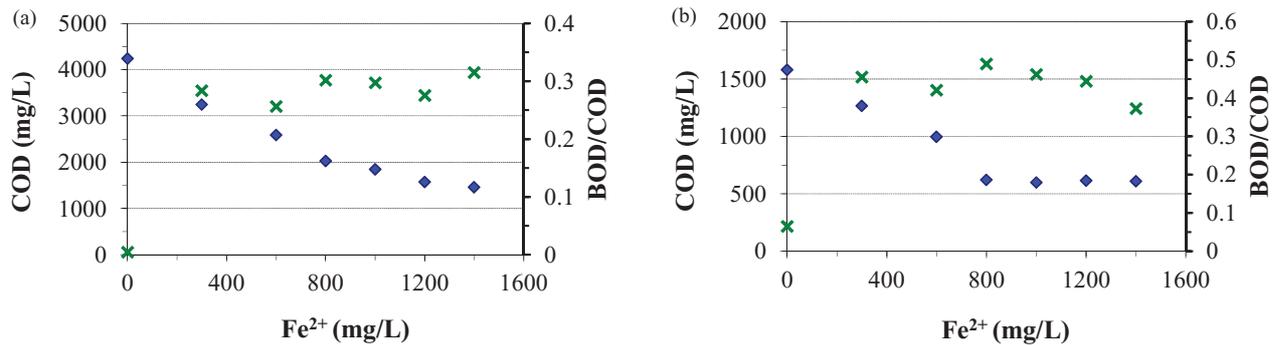


Fig. 4. Chemical oxygen demand (COD, \blacklozenge) concentrations and biological oxygen demand (BOD)/COD ratios (\times) obtained after carrying out the Fenton reaction with leachate I (a) and leachate II (b), maintaining the H₂O₂ dosage at 3500 mg/L and varying the Fe²⁺ concentration from 300 to 1400 mg/L.

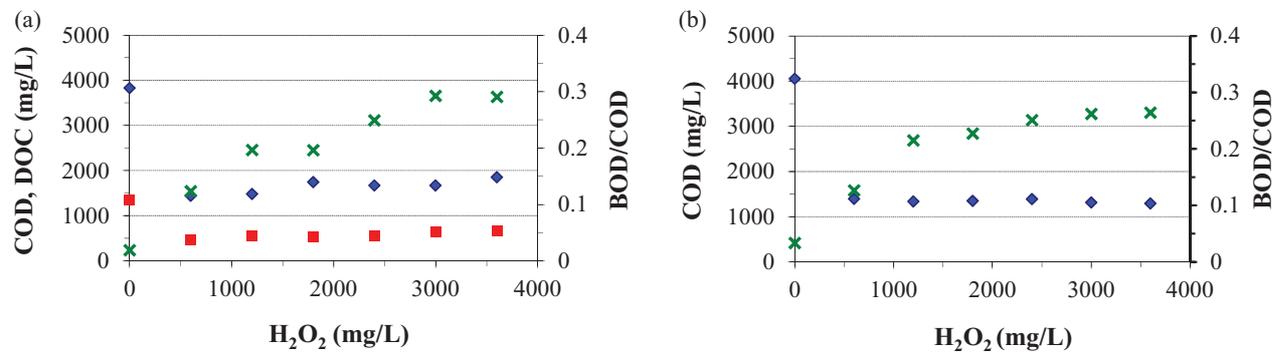


Fig. 5. Chemical oxygen demand (COD, \blacklozenge) and dissolved organic carbon (DOC, \blacksquare) concentrations and biological oxygen demand (BOD)/COD ratios (\times) obtained after carrying out the Fenton reaction with raw leachate (a) and the supernatant at pH 3 (b) maintaining the Fe²⁺ dosage at 800 mg/L and varying the H₂O₂ concentration between 600 and 3600 mg/L.

Effect of H₂O₂ dosage

After optimizing the iron dosage, the effect of the hydrogen peroxide was studied using leachate I. The assays were undertaken during 2 h at pH 3 with 800 mg Fe²⁺/L, varying the H₂O₂ concentration between 600 and 3600 mg/L. The coagulation and the settlement took place at the same pH than the Fenton reaction. COD and DOC concentrations and BOD/COD ratios are shown in Fig. 5(a). The initial COD and DOC concentrations in the leachate were 13 137 and 5110 mg/L, respectively. The 70.9% of the COD and the 73.5% of the DOC were removed only because of the adjustment of the pH at 3. COD and DOC removals were between 85.9 and 89.0% and between 87.0 and 91.1%, respectively, at all H₂O₂ dosages. However, the BOD/COD ratio increased at increasing H₂O₂ dosage up to 3000 mg/L, from 0.12 at 600 mg/L to 0.29 at 3000 mg/L. At higher hydrogen peroxide dosages, the BOD/COD ratio maintained constant around 0.29. Therefore, a H₂O₂ concentration of 3000 mg/L to increase the biodegradability of the leachate is necessary.

In the previous assays, after adjusting the leachate pH at 3, a high percentage of the organic matter was removed from

the supernatant. Taking into account this fact, these assays were repeated using the supernatant obtained when adjusting pH at 3, once it was separated from the formed precipitate. In order to compare the efficiency of the Fenton process, the assays with the supernatant at pH 3 were performed at the same conditions as the previous assays with the raw leachate. As it can be observed in Fig. 5(b), the obtained results were very similar in both cases. The COD removal percentage was almost constant at all H₂O₂ dosages, around 89.9%. While, the BOD/COD increased at increasing H₂O₂ dosage up to 3000 mg/L, from 0.13 at 600 mg/L to 0.26 at 3000 mg/L. At higher hydrogen peroxide dosages, the BOD/COD ratio maintained constant around 0.26. From these results, it can be concluded that the presence of the organic matter susceptible to coagulation had not influence on the Fenton reaction. Therefore, the previous separation of the supernatant improved neither the efficiency of the Fenton process according to COD removal and biodegradability nor the reagents' consumption.

From the obtained results, it can be concluded that a H₂O₂ concentration of 3000 mg/L is sufficient to increase the biodegradability of the leachate. Taking into account the results

shown in Fig. 5, it could be considered that higher hydrogen peroxide dosages could enhance the biodegradability. Nevertheless, the residual hydrogen peroxide values observed from 69 to 898 mg/L throughout the tested dosages from 600 to 3600 mg/L, respectively, indicated that no limitation by hydrogen peroxide took place. The high residual hydrogen peroxide could be attributed to radical chain reactions in which organic matter (RH) takes part. Some authors state that low molar ratios of $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ can lead to a predominant role of chemical oxidation versus coagulation (Neyens & Baeyens 2003; Primo *et al.* 2008). In our assays, the $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ molar ratio was from 0.81 to 0.14 throughout the tested dosages from 600 to 3600 mg/L, respectively. Neyens & Baeyens (2003) analysed different $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ molar ratios and the effect of the presence of *t*-BuOH and MeOH on the fate of $\cdot\text{OH}$ produced by Fenton reaction. The results were interpreted in terms of the known reaction mechanisms of the Fenton system. According to those authors, at $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ molar ratios much lower than 1, the presence of RH has an impact on the behaviour of the hydrogen peroxide. No further H_2O_2 decomposition occurs just after the initial decrease because of Eq. (1), because the Eq. (3) of RH with $\cdot\text{OH}$ competes with Eq. (5) of H_2O_2 with $\cdot\text{OH}$. Moreover, the presence of excess RH can hinder Eq. (2) between $\cdot\text{OH}$ and Fe^{2+} . Organic radicals obtained by Eq. (3) are highly reactive and can be further oxidized, even initiate a radical chain propagation reaction.

Effect of reaction time

After optimizing the iron and hydrogen peroxide dosages, assays were performed with leachate II at different reaction times in order to determine the time necessary for the Fenton reaction to take place. The used conditions were 800 mg Fe^{2+}/L , 3000 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ and pH 3. The COD of raw leachate was 6629 mg/L and the BOD/COD ratio was almost nil. A high percentage of the COD was removed and the biodegradability increased (Fig. 6). After 1 h of reaction, the organic matter removal was almost constant (90.7%), obtaining a COD concentration around 614 mg/L. The BOD/COD ratio increased at increasing reaction times, from 0.19 for 20 min to 0.33 for 120 min.

In order to evaluate reaction times longer than 2 h, another assay was performed under the same conditions (data not shown). This experiment was carried out with a mechanic stirrer coupled to a 10-L vessel and samples were periodically taken and analysed. Reaction times longer than 2 h improved neither organic matter removal nor the biodegradability. From the obtained results, it can be concluded that a time of 2 h is sufficient for the Fenton reaction to take place. This is according with reaction times applied by other authors (Lopez *et al.* 2004; Deng 2007).

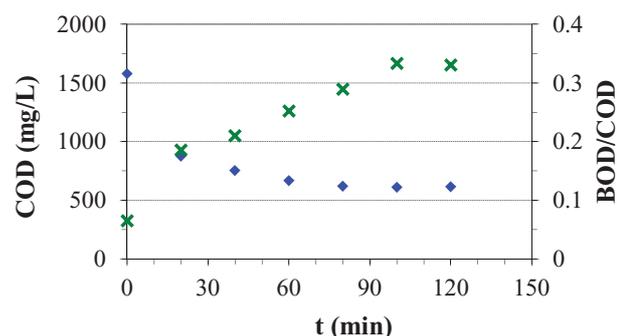


Fig. 6. Chemical oxygen demand (COD, ◆) concentrations and biological oxygen demand (BOD)/COD ratios (×) obtained at different reaction times after carrying out the Fenton reaction at the same conditions (800 mg Fe^{2+}/L and 3500 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$).

The optimum conditions obtained in this study were established as follows: pH 3 for reaction, coagulation and settlement, dosages of 800 mg Fe^{2+}/L and 3000 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$, and reaction time of 2 h. Under these conditions, the biodegradability of the leachate I enhanced, increasing the BOD/COD ratio from 0.02 to 0.29. For initial COD and DOC concentrations of about 13 000 and 5000 mg/L, respectively, organic matter removal achieved values around 87% for both COD and DOC. Similar results were obtained with leachate II, the biodegradability enhanced, increasing the BOD/COD ratio from 0.02 to 0.33. For initial COD concentrations about 6600 mg/L, organic matter removal attained values around 91%. Nevertheless, the BOD/COD ratios slightly could improve if the seed sludge for BOD determination was acclimatized to the leachate. Therefore, better results could be obtained at the landfill leachate treatment plant where biomass is acclimatized to the leachate.

The obtained results confirm that the Fenton process could be useful to improve the biodegradability of the leachate pretreated biologically up to a level compatible with the biological treatment. This is in accordance with the results reported by Barnes *et al.* (2007) and Lopez *et al.* (2004). Consequently, our leachate after the Fenton reaction could be treated in a subsequent biological reactor or recirculated to the previous biological treatment. The second option would reduce the strength of organic matter and ammonia in the influent of the biological treatment as well as inhibitory effects because of their toxicity, according to Li *et al.* (2009).

The treatment of leachates with organic matter content close to this study was analysed by other authors, and similar Fe^{2+} and H_2O_2 dosages were obtained. Lopez *et al.* (2004) applied 830 mg Fe^{2+}/L and 10 000 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ to leachate with 10 540 mg COD/L, reaching a maximum COD removal around 60%. Barnes *et al.* (2007) evaluated the Fenton process as pretreatment for old-intermediate landfill leachate (COD 4113–9257 mg/L). Operating with dosages of 437.5 mg Fe^{2+}/L

and 3500 mg H₂O₂/L, pH 4 and reaction time of 30 min, the biodegradability was improved. The BOD/COD ratio increased from 0.35 to 0.71 and the COD removal was about 76%. With dosages of 2000 mg H₂O₂/L, the biodegradability was sufficiently enhanced to a BOD/COD ratio of 0.54, suitable for biological post-treatment. Li *et al.* (2009) applied a combination of processes in a full-scale plant: biological treatment – coagulation – Fenton process – biological treatment. Using this combination of processes, the COD concentration was reduced from 3000 to 82 mg/L. In the Fenton step, the BOD/COD ratio was increased from 0.05 to 0.17 and subsequent upflow biological aerated filters were applied successfully.

In the literature, it is stated that the stepwise addition of Fenton reagents could increase the removal of COD and even reduce the total chemical consumption (Umar *et al.* 2010). However, this stepwise addition could affect in a negative way to the biodegradability of the treated leachate and its subsequent biological treatment, as suggested by other authors (Goi *et al.* 2010). Therefore, the effect of the reagent feeding mode on both the COD removal and the biodegradability improvement should be assessed in future studies in order to improve the efficiency of the treatment and reduce its cost.

Conclusions

(1) The optimum conditions obtained in this study were established as follows: reaction pH of 3, dosages of 800 mg Fe²⁺/L and 3000 mg H₂O₂/L, and reaction time of 2 h. Under these conditions, the biodegradability of the leachate enhanced, increasing the BOD/COD ratio from 0.02 to 0.33.

(2) The obtained results confirm that the Fenton process can be useful to improve the biodegradability of the leachate pre-treated biologically up to a level compatible with the biological treatment.

(3) Consequently, the leachate after the Fenton reaction can be treated in a subsequent biological reactor or recirculated to the previous biological treatment.

To submit a comment on this article please go to <http://mc.manuscriptcentral.com/wej>. For further information please see the Author Guidelines at wileyonlinelibrary.com

References

- APHA. (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th edn). American Public Health Association (APHA), Washington, DC.
- Barnes, D., Li, X. and Chen, J. (2007) Determination of Suitable Pretreatment Method for Old-intermediate Landfill Leachate. *Environ. Technol.*, **28** (2), 195–203.
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A. and Rodriguez, J.J. (2008) An Overview of the Application of Fenton Oxidation to Industrial Wastewaters Treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83** (10), 1323–1338.
- Deng, Y. (2007) Physical and Oxidative Removal of Organics during Fenton Treatment of Mature Municipal Landfill Leachate. *J. Hazard. Mater.*, **146** (1–2), 334–340.
- Deng, Y. and Englehardt, J.D. (2006) Treatment of Landfill Leachate by the Fenton Process. *Water Res.*, **40** (20), 3683–3694.
- Gau, S.H. and Chang, F.S. (1996) Improved Fenton Method to Remove Recalcitrant Organics in Landfill Leachate. *Water Sci. Technol.*, **34** (7–8), 455–462.
- Goi, A.G., Veressinina, Y. and Trapido, M. (2010) Fenton Process for Landfill Leachate Treatment: Evaluation of Biodegradability and Toxicity. *J. Environ. Eng.*, **136** (1), 46–53.
- Hermosilla, D., Cortijo, M. and Huang, C.P. (2009) Optimizing the Treatment of Landfill Leachate by Conventional Fenton and Photo-Fenton Processes. *Sci. Total Environ.*, **407** (11), 3473–3481.
- Kang, Y.W. and Hwang, K.Y. (2000) Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. *Water Res.*, **34** (10), 2786–2790.
- Li, H.-S., Zhou, S.-Q., Sun, Y.-B., Feng, P. and Li, J.-D. (2009) Advanced Treatment of Landfill Leachate by a New Combination Process in a Full-scale Plant. *J. Hazard. Mater.*, **172** (1), 408–415.
- Lopes de Morais, J. and Peralta Zamora, P. (2005) Use of Advanced Oxidation Processes to Improve Biodegradability of Mature Landfill Leachates. *J. Hazard. Mater.*, **B123** (1–3), 181–186.
- Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A. and Di Pinto, A.C. (2004) Fenton's Pre-treatment of Mature Landfill Leachate. *Chemosphere*, **54** (7), 1005–1010.
- Mantzavinos, D. and Psillakis, E. (2004) Enhancement of Biodegradability of Industrial Wastewaters by Chemical Oxidation Pre-treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **79** (5), 431–454.
- Neyens, E. and Baeyens, J. (2003) A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. *J. Hazard. Mater.*, **B98**, 33–50.
- Primo, O., Rueda, A., Rivero, M.J. and Ortiz, I. (2008) An Integrated Process, Fenton Reaction-ultrafiltration, for the Treatment Landfill Leachate: Pilot Plant Operation and Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47** (3), 946–952.
- Rivas, F.J., Beltrán, F., Carvalho, F., Gimeno, O. and Frades, J. (2005) Study of Different Integrated Physical-chemical + Adsorption Processes for Landfill Leachate Remediation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** (8), 2871–2878.
- Trapido, M., Kulik, N., Goi, A., Veressinina, Y. and Munter, R. (2009) Fenton Treatment Efficacy for the Purification of Different Kinds of Wastewater. *Water Sci. Technol.*, **60** (7), 1795–1801.
- Umar, M., Aziz, H.A. and Yusoff, M.S. (2010) Trends in the Use of Fenton, Electro-Fenton and Photo-Fenton for the Treatment of Landfill Leachate. *Waste Manag.*, **30** (11), 2113–2121.
- Vogel, A.I. (1989) *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis* (5th edn). Longman Scientific Technical and John Wiley & Sons, New York.
- Wang, X., Chen, S., Gu, X. and Wang, K. (2009) Pilot Study on the Advanced Treatment of Landfill Leachate Using A Combined Coagulation, Fenton Oxidation and Biological Aerated Filter Process. *Waste Manag.*, **29** (4), 1354–1358.
- Wiszniewski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K. and Weber, J.V. (2006) Landfill Leachate Treatment Methods: A Review. *Environ. Chem. Lett.*, **4** (1), 51–61.

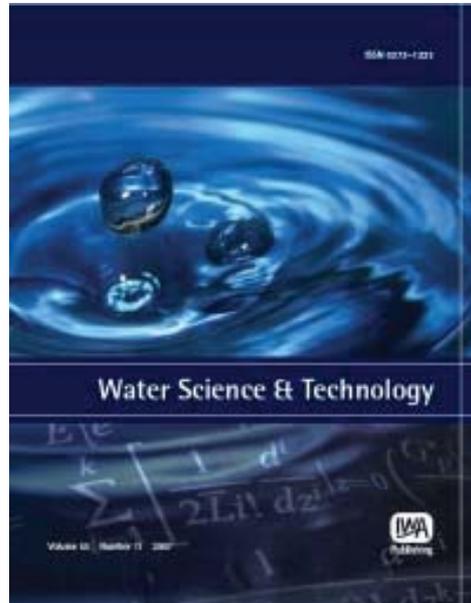


ANEXO C

The Sharon process in the treatment of landfill leachate



**Provided for non-commercial research and educational use only.
Not for reproduction or distribution or commercial use.**



This article was originally published by IWA Publishing. IWA Publishing recognizes the retention of the right by the author(s) to photocopy or make single electronic copies of the paper for their own personal use, including for their own classroom use, or the personal use of colleagues, provided the copies are not offered for sale and are not distributed in a systematic way outside of their employing institution.

Please note that you are not permitted to post the IWA Publishing PDF version of your paper on your own website or your institution's website or repository.

Please direct any queries regarding use or permissions to wst@iwap.co.uk

The SHARON process in the treatment of landfill leachate

A. Vilar, M. Eiroa, C. Kennes and M. C. Veiga

ABSTRACT

The purpose of this paper was to study the partial nitrification of the nitrogen present in a landfill leachate applying the SHARON process in order to obtain a suitable effluent to the ANAMMOX process. As a first step, the SHARON reactor was fed anaerobically pre-treated leachate at an ammonium concentration of 2,000 mg N/L (1.1 kg N/m³ d). In such conditions, the average ammonium and nitrite concentrations in the effluent were 775 mg N/L and 1,225 mg N/L, respectively. During this period the COD removal was very low since most of the biodegradable organic matter was removed in the anaerobic pre-treatment. Afterwards, the SHARON reactor was fed leachate without a previous treatment and the efficiency of the partial nitrification diminished. As well, the COD removal increased, achieving a percentage around 28%.

Key words | leachate, partial nitrification, SHARON

A. Vilar
M. Eiroa
C. Kennes
M. C. Veiga (corresponding author)
Laboratory of Chemical Engineering,
Faculty of Sciences,
University of A Coruña,
Alejandro de la Sota no 1,
15008 A Coruña,
Spain
E-mail: veiga@udc.es

INTRODUCTION

The increase in the lifestyle and the industrial and commercial growth has been accompanied by rapid increases in both the municipal and industrial solid waste production. Landfill disposal of solid wastes has been the most common destination for solid wastes throughout the world, particularly for municipal solid wastes (Renou *et al.* 2008). Leachate is the aqueous effluent generated as a consequence of rainwater percolation through wastes and the inherent water content of wastes themselves. Therefore, landfill leachate is a complex wastewater whose composition depends on the age of the landfill, the type of wastes in the landfill, the seasonal variations, etc.

The selection of the best treatment for the landfill leachate depends on its composition (Zgajnar *et al.* 2009). Usually, application of biological treatment alone is not a good option due to the leachate characteristics: high COD and ammonium concentrations, toxic compounds, refractory organic matter, etc. Furthermore, neither biological nor chemical treatment separately achieves high treatment efficiencies. Consequently, many authors have investigated different treatment systems as biological, chemical or physical processes and different combinations

between them. The most effective treatment is usually obtained with the combination of several treatment technologies in order to reach quality standards for discharge (Wiszniewski *et al.* 2006).

Biological systems offer good results in removing organic and nitrogenous matter from leachate when the biodegradability is high, at BOD/COD ratios higher than 0.5 (Renou *et al.* 2008). However, at BOD/COD ratios lower than 0.30, physical-chemical processes are usually more effective than biological treatments (Alvarez-Vazquez *et al.* 2004). In general, leachate generated from young landfills is characterised by high concentrations of both organic and nitrogen compounds. Conventional processes for the removal of organic and nitrogen compounds, such as nitrification and denitrification, can become expensive if an external carbon source is necessary to complete the denitrification, e.g. when the organic compounds present in the leachate are not biodegradable. Consequently, alternative nitrogen removal systems are being developed.

Recently, some authors reported landfill leachate treatment by partial ammonium oxidation to nitrite. Spagni *et al.* (2008) and Spagni & Marsili-Libelli (2009) studied

the nitrogen removal via nitrite of sanitary landfill leachate in a sequencing batch reactor. Nitrification and nitrogen removal were usually higher than 98 and 95%, respectively, whereas COD removal was approximately 20–30% due to the low biodegradability of organic matter in the leachate. Liang & Liu (2007) investigated the partial nitrification for landfill leachate treatment using a bench scale fixed bed bio-film reactor. Applying ammonium loads from 0.2 to 1.0 kg N/m³ d, the steady partial nitrification was achieved with an efficiency higher than 94% and obtaining a nitrite to ammonium ratio between 1.0 and 1.4. Ganigué *et al.* (2007, 2008) studied the nitrification via nitrite of the leachate using a sequencing batch reactor. Stable partial nitrification was reached treating high ammonium loads (1–1.5 kg N/m³ d), demonstrating the feasibility of this technology as a previous step of ANAMMOX process.

Other innovative alternatives for nitrogen removal are SHARON (Single reactor system for High activity Ammonium Removal Over Nitrite) and ANAMMOX (ANAerobic AMMONium OXidation) processes (van Dongen *et al.* 2001). In the SHARON process the partial nitrification takes place, working at high temperature (around 35°C) and without retention sludge. In these conditions, nitrite oxidisers are selectively washed out. In the ANAMMOX process, the oxidation of ammonium to nitrogen gas is carried out anaerobically using nitrite as electron acceptor, without external carbon source. In this process the conversion takes place in a molar NH₄⁺ : NO₂⁻ ratio of 1:1.32. Therefore, in order to combine SHARON and ANAMMOX systems, the SHARON effluent should contain ammonium and nitrite in this ratio, though studies about the use of the SHARON process in the treatment of landfill leachate were not found in the literature.

This work is integrated in a project about the global treatment of a leachate from a landfill of urban solid wastes. In this project the organic matter removal was undertaken by biological and advanced oxidation processes, while the combination of the SHARON and ANAMMOX processes was proposed for the nitrogen removal. The aim of this work was to study the partial nitrification of the nitrogen present in the landfill leachate applying the SHARON process in order to obtain a suitable effluent to the ANAMMOX process. As a first

step, the SHARON reactor was fed anaerobically pre-treated leachate and afterwards, raw leachate was used.

MATERIALS AND METHODS

SHARON reactor

A lab-scale continuous stirred tank reactor (CSTR) with an effective volume of 1.9 L was used. The reactor was inoculated with sludge from a partial nitrification reactor treating wastewater from an aminoplastic resin producing factory. The influent was supplied to the reactor with a peristaltic pump at 1.06 L/d, maintaining the hydraulic retention time around 1.8 d. The temperature was kept at 36°C using a water jacket and the pH was controlled around 7. An air diffuser located at the bottom of the vessel supplied oxygen from an air pump, maintaining the dissolved oxygen concentration around 2 mg/L throughout the reactor operation.

Synthetic medium

The start up was carried out feeding a synthetic solution with an ammonium concentration of 1,000 mg N/L and a molar HCO₃⁻ : NH₄⁺ ratio of 4:3. The solution was supplemented with 1 mL/L of micronutrients (Eiroa *et al.* 2004) and 250 mL/L of a nutrient solution which contained (g/L): MgSO₄·7H₂O 0.24, KH₂PO₄ 0.50, NaCl 2.00 and CaCl₂·2H₂O 0.16.

Landfill leachate

The used leachate was collected from a landfill of urban solid wastes in the province of A Coruña (Spain). The leachate was characterised before evaluating the possible configurations for its global treatment. The biodegradability is one of the parameters commonly used in order to select the best process for its treatment. In this study, the BOD/COD ratio was around 0.37; in such a way a biological system can be effective in order to remove the biodegradable organic matter. Consequently, the organic matter present in the leachate was reduced by anaerobic treatment (Vilar *et al.* 2008), which was carried out in a lab-scale Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor

(UASB). The anaerobically pre-treated leachate used in the period I of this study was obtained feeding the anaerobic reactor with raw leachate diluted 1/5. In the period II, the raw leachate was diluted 1/5 and fed to the SHARON reactor without a previous anaerobic treatment. In both periods, ammonium and bicarbonate concentrations were adjusted to a molar $\text{HCO}_3^- : \text{NH}_4^+$ ratio of 4:3 before feeding the SHARON reactor.

Analytical methods

Nitrite and nitrate anions were analysed by capillary electrophoresis using a $^{3\text{D}}$ CE system Hewlett Packard with a micro capillary tube of fused silica. A sodium phosphate solution was employed as the electrolyte and UV detection was undertaken at a wavelength of 214 nm and 450 nm as reference. Ammonium concentration was determined by a colorimetric method based on the reaction of ammonium anion with hypochlorite and phenol. The absorbance of the compound obtained was determined at 635 nm using a UV/VIS spectrophotometer (Lambda 11, Perkin Elmer).

Volatile suspended solids (VSS), total suspended solids (TSS), total Kjeldahl nitrogen (TKN), dissolved oxygen (DO), alkalinity and pH were evaluated according to *Standard Methods (1998)*. Chemical oxygen demand (COD) was also analysed and recalculated according to *Standard Methods (1998)*, taking into account the interference due to the presence of nitrite (nitrite exerts a COD of $1.1 \text{ mg O}_2/\text{mg N-NO}_2^-$). Biological oxygen demand (BOD) was determined using BOD systems (Velp Scientifica) in which the internal pressure is translated by a microprocessor directly into BOD. In this study, the BOD was measured after 20 days since an initial period was necessary for acclimatising the sludge to the leachate.

RESULTS

Initially, the characterisation of the landfill leachate was undertaken in order to propose the appropriate configuration to remove organic and nitrogen compounds using different combinations of biological and chemical processes. The composition of the leachate is presented in Table 1. It is characterised by high organic matter and

Table 1 | Characterisation of the landfill leachate (all parameters in mg/L, except pH)

pH	8.1–8.6
COD _{total}	8,760–12,110
COD _{soluble}	7,770–10,900
BOD	2,300–4,590
N-NH ₄ ⁺	3,260–5,910
TKN	3,400–5,700
Alkalinity	16,380–18,760
TSS	47–166
VSS	46–124

nitrogen concentrations. Therefore, the main goal in the treatment of this leachate is the organic matter and nitrogen removal. The organic matter removal was undertaken by anaerobic treatment and advanced oxidation processes (Vilar *et al.* 2006, 2008), while the combination of the SHARON and ANAMMOX processes was proposed for the nitrogen removal. In this paper, the results obtained in the SHARON process are presented.

The SHARON reactor was inoculated with sludge from a partial nitrification reactor and the start up was carried out feeding with synthetic solution. During the start up, ammonium loading rate was around $0.56 \text{ kg N/m}^3 \text{ d}$ and the obtained nitrite percentages were above 50% (data not shown). After the start up, the SHARON reactor was fed anaerobically pre-treated leachate (period I) and afterwards, raw leachate was used (period II).

Period I: anaerobically pre-treated leachate

In this period, the SHARON reactor was fed anaerobically pre-treated leachate and the ammonium and bicarbonate concentrations were adjusted. Initially, the ammonium concentration in the influent was maintained at $1,000 \text{ mg N/L}$ (Figure 1A), the loading rate being $0.56 \text{ kg N/m}^3 \text{ d}$. The variation in the obtained ammonium and nitrite concentrations in the effluent was fairly high, the average values being 430 and 580 mg N/L , respectively. Afterwards, the ammonium in the influent was increased to $1,500$ and $2,000 \text{ mg N/L}$ (0.83 and $1.11 \text{ kg N/m}^3 \text{ d}$). In the last conditions, the average concentrations in the effluent were 775 mg N/L for ammonium and $1,225 \text{ mg N/L}$ for

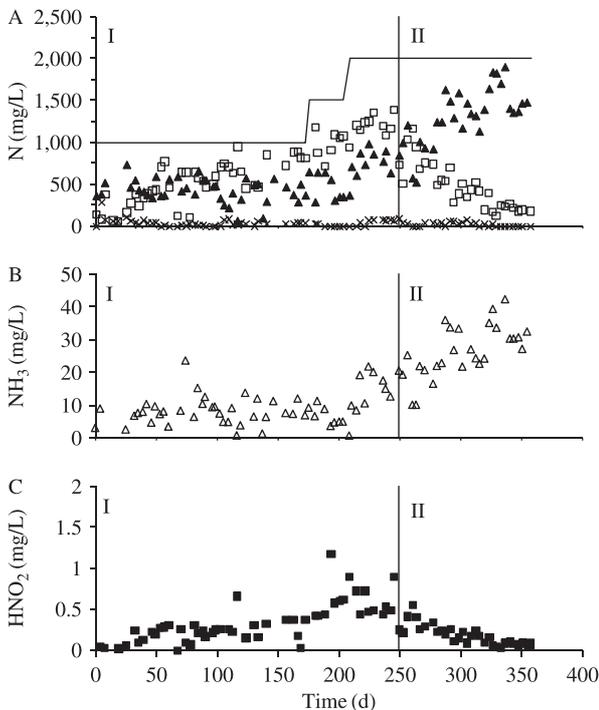


Figure 1 | Evolution of nitrogen compounds. A: Ammonium in the influent (—) and ammonium (\blacktriangle), nitrite (\square) and nitrate (\times) in the effluent. B: Free ammonia in the reactor (\triangle). C: Free nitrous acid in the reactor (\blacksquare). Period I: anaerobically pre-treated leachate, period II: raw leachate.

nitrite. The nitrate concentration in the effluent was very low during all the operation time.

The free ammonia and free nitrous acid concentrations in the SHARON reactor were evaluated (Figures 1B and C). During this period, the values of free ammonia were around $9.68 \text{ mg NH}_3/\text{L}$; below the range estimated by Anthonisen *et al.* (1976) for the inhibition of ammonium oxidiser bacteria ($10\text{--}150 \text{ mg NH}_3/\text{L}$). On the other hand, the average free nitrous acid concentration was $0.51 \text{ mg HNO}_2/\text{L}$; within the range estimated by Anthonisen *et al.* (1976) for the inhibition of nitrifying organisms ($0.22\text{--}2.88 \text{ mg HNO}_2/\text{L}$). However, partial nitrification took place, thus free nitrous acid did not cause inhibition in our study.

With regard to organic matter, during this period the COD removal was very low (Figure 2). This fact showed that most of the biodegradable organic matter was removed in the anaerobic pre-treatment and the organic compounds present in the influent of the SHARON reactor were refractory. Therefore, the recalcitrant compounds of the landfill leachate did not affect the efficiency of partial nitrification.

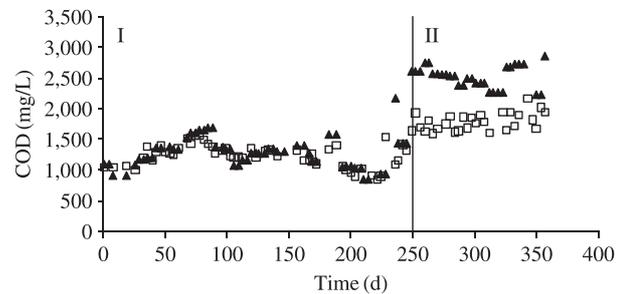


Figure 2 | COD in the influent (\blacktriangle) and in the effluent (\square) of the SHARON reactor. Period I: anaerobically pre-treated leachate, period II: raw leachate.

Period II: raw leachate

Afterwards, the SHARON reactor was fed leachate with the same dilution as in the previous period but without a previous treatment. The ammonium and bicarbonate concentrations were also adjusted, maintaining an ammonium concentration in the influent of $2,000 \text{ mg N/L}$ ($1.11 \text{ kg N/m}^3 \text{ d}$). As it is shown in Figure 1A, the efficiency of the partial nitrification diminished when the raw leachate was used. The ammonium concentration in the effluent increased while the nitrite concentration decreased.

The contribution of free ammonia and free nitrous acid to the inhibition of the partial nitrification during this period was evaluated (Figures 1B and C). During this period, as it was expected, the free ammonia concentration in the reactor increased while the free nitrous acid concentration decreased. The values of free ammonia were from 9.98 to $42.35 \text{ mg NH}_3/\text{L}$ and the free nitrous acid concentration decreased from 0.55 to $0.05 \text{ mg HNO}_2/\text{L}$. According to these data, it is unlikely that free nitrous acid caused inhibition, since its concentration was lower than in period I in which there was no inhibition. With regard to free ammonia, its concentration in the reactor 25 days before and after the change of the feed was very similar, around 16.23 and $17.79 \text{ mg NH}_3/\text{L}$, respectively. However, the partial nitrification started to decrease in the first days of period II, reaching values of 31% after 25 days of the new conditions. The decrease of the partial nitrification took place before the free ammonia concentration increased slightly. Therefore, the presence of free ammonia could favour the low partial nitrification percentages that was obtained, but was not the main reason for its decrease.

During this period, the organic matter concentration in the influent was about $2,526 \text{ mg COD/L}$ and the COD

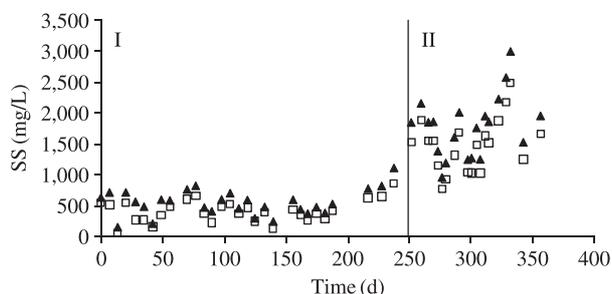


Figure 3 | TSS (\blacktriangle) and VSS (\square) in the SHARON reactor. Period I: anaerobically pre-treated leachate, period II: raw leachate.

removal achieved percentages around 28% (Figure 2). As it was expected, the organic matter removal increased with regard to period I since the BOD/COD ratio of the raw leachate was about 0.37. It seems that the presence of biodegradable organic matter was the reason of the low efficiency of the SHARON process during period II since the recalcitrant compounds of the landfill leachate did not affect its efficiency (period I). A competition between the ammonium oxidiser bacteria and the heterotrophic bacteria could take place due to the organic matter removal. This is corroborated by the increase in the sludge concentration in the reactor during period II (Figure 3). When the reactor was fed anaerobically pre-treated leachate the VSS concentration was around 400 mg/L. However, when raw leachate was added the VSS concentration increased up to 2,500 mg/L.

Comparing the obtained results with the literature, Ganigué *et al.* (2007) also studied the nitrification via nitrite of an urban landfill leachate. The leachate was characterised by a low biodegradability (BOD/COD ratio around 0.15). An organic matter concentration between 3,500 and 4,500 mg COD/L was fed, obtaining a COD removal between 11 and 14%. Stable partial nitritation was reached treating high ammonium loads (between 1 and 1.5 kg N/m³ d) in spite of the organic matter removal. The difference with regard to our study could be due to the different reactor configuration. Ganigué *et al.* used a sequencing batch reactor with an average sludge retention time of 5 days. In our study, the SHARON reactor without biomass retention could cause the washout of the ammonium oxidiser bacteria due to the competition with the heterotrophic bacteria.

CONCLUSIONS

When the SHARON reactor was fed anaerobically pre-treated leachate at an ammonium concentration of 2,000 mg N/L (1.11 kg N/m³ d), the average concentrations in the effluent were 775 mg N/L for ammonium and 1,225 mg N/L for nitrite. With regard to organic matter, during this period the COD removal was very low. The recalcitrant compounds of the landfill leachate did not affect the efficiency of partial nitritation.

When the SHARON reactor was fed raw leachate maintaining the ammonium concentration, the efficiency of the partial nitritation diminished. The presence of free ammonia could favour the low partial nitritation percentages, but was not the main reason for its decrease. As it was expected, the organic matter removal increased since the BOD/COD ratio of the raw leachate was about 0.37. It seems that the presence of biodegradable organic matter was the reason of the low efficiency of the SHARON process.

According to the obtained results, in order to remove the nitrogen from the leachate by the SHARON process it is necessary to remove previously the biodegradable organic matter. The low biodegradability seems to be one of the key factors to reach the good development of the system.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been funded by the Ministry of Environment (Project 2.6-257/2005/3-B).

REFERENCES

- Alvarez-Vazquez, H., Jefferson, B. & Judd, S. J. 2004 Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **79**, 1043–1049.
- Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S. & Srinath, E. G. 1976 Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Control Fed.* **48**(5), 835–852.
- Eiroa, M., Kennes, C. & Veiga, M. C. 2004 Formaldehyde biodegradation and its inhibitory effect on nitrification. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **79**, 499–504.
- Ganigué, R., López, H., Balaguer, M. D. & Colprim, J. 2007 Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates. *Water Res.* **41**, 3317–3326.

- Ganigué, R., López, H., Rusalleda, M., Balaguer, M. D. & Colprim, J. 2008 Operational strategy for a partial nitrification-sequencing batch reactor treating urban landfill leachate to achieve a stable influent for an Anammox reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **83**, 365–371.
- Liang, Z. & Liu, J. 2007 Control factors of partial nitrification for landfill leachate treatment. *J. Environ. Sci.* **19**, 523–529.
- Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F. & Moulin, P. 2008 Landfill leachate treatment: review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* **150**, 468–493.
- Spagni, A. & Marsili-Libelli, S. 2009 Nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate. *Bioresour. Technol.* **100**, 609–614.
- Spagni, A., Marsili-Libelli, S. & Lavagnolo, M. C. 2008 Optimisation of sanitary landfill leachate treatment in a sequencing batch reactor. *Water Sci. Technol.* **58**, 337–343.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 1998 20th edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
- van Dongen, L. G. J. M., Jetten, M. S. M. & van Loosdrecht, M. C. M. 2001 The Combined Sharon/Anammox Process. STOWA Report. IWA Publishing, London, UK.
- Vilar, A., Gil, S., Aparicio, M. A., Kennes, C. & Veiga, M. C. 2006 Application of anaerobic and ozonation processes in the landfill leachate treatment. *Water Pract. Technol.* **1**(3), doi:10.2166/WPT.2006.054.
- Vilar, A., Gil, S., Mato, T., Rey, G., Kennes, C. & Veiga, M. C. 2008 Tratamiento anaerobio de lixiviado de vertedero de RSU: efecto de la aplicación de la ozonación en la eficacia del sistema. Anaerobic treatment of landfill leachate from urban solid wastes. *Tecnología del Agua* **292**, 38–43.
- Wiszniewski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K. & Weber, J. V. 2006 Landfill leachate treatment methods: a review. *Environ. Chem. Lett.* **4**, 51–61.
- Zgajnar, G. A., Tisler, T. & Zagorc-Koncan, J. 2009 Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* **162**, 1446–1456.

