

ESTUDIO DE AGOTAMIENTO DE COLUMNAS DE CARBÓN ACTIVADO
GRANULAR USADAS PARA EL MANEJO DE UN LIXIVIADO
PREVIAMENTE TRATADO MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN
AVANZADA



MARCOS RAFAEL FRANCESCHI ARRIETA

MARY PAOLA GUERRA GUERRA

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA CIVIL
CARTAGENA DE INDIAS

2015

**ESTUDIO DE AGOTAMIENTO DE COLUMNAS DE CARBON ACTIVADO
GRANULAR USADAS PARA EL MANEJO DE UN LIXIVIADO PREVIAMENTE
TRATADO MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA**

Investigadores Principales

MARCOS RAFAEL FRANCESCHI ARRIETA

MARY PAOLA GUERRA GUERRA

Presentado como requisito para al título de Ingeniería Civil

Miembros Grupo de Investigación Modelación Ambiental

Director del proyecto

MONICA ELJAIEK URZOLA

Ingeniero civil M.Sc.

Línea de Investigación: Saneamiento Ambiental

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA

FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA DE INGENIERÍA CIVIL

CARTAGENA DE INDIAS

2015



TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	7
1. INTRODUCCIÓN	9
2. MARCO REFERENCIAL	11
2.1 MARCO TEORICO	11
2.1.1 <i>Generación y caracterización de los lixiviados</i>	11
2.1.2 <i>Tratamiento de los lixiviados</i>	13
2.1.3 <i>Carbón activado</i>	13
2.1.3.2 <i>Caracterización del carbón activado</i>	15
2.1.4 <i>Adsorción con carbón activado</i>	17
2.1.4.1 <i>Isotermas de Adsorción</i>	18
2.1.4.2 <i>Isoterma de Langmuir (1918)</i>	18
2.1.4.3 <i>Isoterma de BET (Brunauer, Emmett y Teller)</i>	20
2.1.5 <i>Procesos de oxidación avanzada</i>	22
2.1.5.1 <i>Peróxido de Hidrogeno</i>	24
2.1.6 <i>Modelos matemáticos de agotamiento</i>	25
2.1.6.1 <i>Modelo de agotamiento (Benfield, Larry D, 1982)</i>	25
2.2 ANTECEDENTES	28
2.3 ESTADO DEL ARTE.....	29
3. OBJETIVOS	34
4. ALCANCE DEL PROYECTO	35
5. METODOLOGIA	38
5.1 RECOPIACIÓN, SISTEMATIZACIÓN Y ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN COMPILADA DE LAS FUENTES SECUNDARIAS	38
5.2 MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LIXIVIADOS	38
5.3 DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS PARA EL CARBÓN ACTIVADO	39
5.3.1 <i>Estudio alterno de carbón tipo</i>	42
5.3.2 <i>Evaluación de las isotermas de adsorción</i>	42
5.4 DISEÑO DE LAS COLUMNAS DE ADSORCIÓN A ESCALA DE LABORATORIO 42	
5.5 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL PEROXIDO	44



5.6	MODELO PARA EL CÁLCULO TEÓRICO DEL TIEMPO DE SATURACIÓN DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN.....	45
5.7	OBTENCIÓN EXPERIMENTAL DEL TIEMPO DE SATURACIÓN DE LAS COLUMNAS DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR	45
6.	RESULTADOS	47
6.1	CARACTERIZACIÓN INICIAL DEL LIXIVIADO	47
6.2	ENSAYOS PRELIMINARES	47
6.2.1	<i>Evaluación de la eficiencia de los CAG</i>	<i>47</i>
6.2.2	<i>Ensayo de Isotermas de Adsorción.....</i>	<i>49</i>
6.2.3	<i>Evaluación del comportamiento del Peróxido de Hidrogeno.....</i>	<i>50</i>
6.3	CORRIDA DE LA COLUMNA Y DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE AGOTAMIENTO.....	54
6.4.	AJUSTE DEL MODELO DE AGOTAMIENTO PROPUESTO POR (MOUTHON BELLO, 1998) PARA EL CALCULO DEL TIEMPO TEORICO DE SATURACIÓN DE LAS COLUMNAS DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR	57
7.	CONCLUSIONES.....	63
8.	RECOMENDACIONES.....	65
9.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	66



LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los lixiviados según su edad.	12
Tabla 2. Clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.	23
Tabla 3. Potenciales de oxidación estándar frente al electrodo de hidrógeno de algunos oxidantes químicos.	23
Tabla 4. Cálculos realizados para la obtención de resultados.	26
Tabla 5. Métodos de análisis para caracterización fisicoquímica del lixiviado.	39
Tabla 6. Planificación del diseño experimental con Peróxido de Hidrogeno.	44
Tabla 7. Caracterización inicial del lixiviado del Parque Ambiental Lomas de los Cocos.	47
Tabla 8. Remoción de DQO para el carbón CAGRB CLARINEX.	48
Tabla 9. Remoción de DQO para el carbón CALGON F400.	48
Tabla 10. Isoterma de Freundlich.	49
Tabla 11. Isoterma de B.E.T.	49
Tabla 12. Isoterma de Langmuir.	50
Tabla 13. Ensayo 1 de Residual de Peróxido.	51
Tabla 14. Ensayo 2 de Residual de Peróxido.	51
Tabla 15. Promedio de valores de DQO para ensayo de Residual de Peróxido.	52
Tabla 16. Evaluación de la influencia del Peróxido en la remoción de DQO.	53
Tabla 17. Corrida de la columna de CAG.	55
Tabla 18. Corrida de la columna de CAG sin pretratamiento con Peróxido.	56
Tabla 19. Cálculos realizados para la obtención de resultados.	59



TABLA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Evolución de la generación del gas del vertedero y composición de los lixiviados	12
Ilustración 2. Localización Relleno Sanitario Loma de Los Cocos.	35
Ilustración 3. Localización Universidad de Cartagena.....	36
Ilustración 4. Reactores en ensayo de isotermas.	40
Ilustración 5. Tubos de muestra para mediciones de DQO.....	41
Ilustración 6. Máquina de lectura para DQO.	41
Ilustración 7. Esquema columna de CAG.....	43



RESUMEN

Bajo la necesidad de un tratamiento para los lixiviados por su alto grado de contaminación, se evaluó en este estudio la factibilidad técnica de tratar lixiviados no biodegradables del Relleno Sanitario Parque Ambiental Loma de los Cocos de la Ciudad de Cartagena, mediante la aplicación de uno de los tratamientos físico-químicos más conocidos como lo es el de adsorción por medio de una columna empacada con carbón activado granular, cuyas dimensiones son de 1 m de alto y un diámetro de 0,0508 m; a través de la cual se hizo pasar el lixiviado con flujo descendente con un caudal de $0,00135\text{m}^3/\text{h}$.

Realizando un pre tratamiento con peróxido se logra disminuir la concentración de DQO y aumentar el índice de biodegradabilidad en el lixiviado para reducir los tiempos de regeneración del carbón. De la caracterización inicial, el lixiviado resultó ser maduro con un índice de biodegradabilidad alrededor de 0.6 y una concentración de DQO de 10204 mg/l.

De las etapas principales de la investigación las cuales fueron el estudio de isotermas y la implementación de la columna de adsorción, se obtuvo, que el modelo de isoterma que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el de Freundlich con un R^2 de 0,947, por lo que el proceso de adsorción es de tipo monocapa. Del uso del carbón como tratamiento se obtuvo una remoción de DQO de alrededor del 75% con el carbón CAGRB CLARINEX en comparación al 37% del carbón CALGON F400. De la implementación de la columna a escala de laboratorio diseñada con base a la ecuación de Freundlich, el tiempo de saturación de la columna fue de 1.35 días con el pretratamiento con Peróxido, y 0.66 días para la columna sin tratamiento previo con Peroxido. Por esto, el tratamiento de lixiviados pre tratados estabilizados mediante adsorción con carbón activado granular, es técnicamente viable para la reducción de DQO.



ABSTRACT

Under the need for leachate treatment by a high degree of contamination was evaluated in this study the technical feasibility of treating non-biodegradable Landfill leachate Loma Coco Cartagena City Environmental Park, by applying one of the best known such as the adsorption by means of a granular activated carbon packed column physico-chemical treatments, whose dimensions are 1 m high with a diameter of 0.0508 m; through which the leachate was passed downflow at a rate of 0,00135m³ / h.

Performing a pre peroxide treatment is able to reduce COD concentration and increase the rate of biodegradability in the leachate to reduce carbon regeneration times. Initial characterization, proved mature leaching with biodegradability about 0.6 and COD concentration of 10204 mg / l.

The main stages of the investigation which were studying isothermal and implementation of the adsorption column was obtained, the isotherm model that best fit the experimental data was the Freundlich with an R² of 0.947, by which the adsorption process is of monolayer type. The use of coal as a treatment, a COD removal of about 75% with coal CAGR B CLARINEX compared to 37% Calgon Carbon F400 was obtained. Implementation of laboratory-scale column designed based on Freundlich equation, the saturation time of the column was 1.35 days with pretreatment with peroxide, and 0.66 days for untreated column peroxide. Thus, treatment of pre-treated leachate stabilized by granular activated carbon adsorption, it is technically feasible to reduce CO.



1. INTRODUCCIÓN

Los lixiviados de los rellenos sanitarios son uno de los materiales más contaminantes y contaminados que existen, debido a que se producen al filtrar fluido en la basura que en estos sitios se depositan. Debido a esto es necesario el tratamiento de los lixiviados con el fin de reducir el contaminante que estos poseen para su adecuada disposición. (Ministerio de Desarrollo Económico-Dirección de Agua Potable y Saneamiento Básico, 2000)

Los lixiviados de acuerdo a sus características demandan la adecuada escogencia de los tratamientos para lograr su efectivo manejo, siendo los procesos fisicoquímicos los adecuados para el tratamiento de los lixiviados del relleno sanitario Parque Ambiental Loma de los Cocos, lugar donde se disponen los residuos sólidos de la ciudad de Cartagena los cuales son catalogados lixiviados maduros según estudios adelantados por Caribe Verde S.A. Actualmente en este relleno sanitario existen cinco piscinas que almacenan dichos lixiviados los cuales no se han vertido por no realizarles un adecuado tratamiento, donde su implementación es de alto grado de importancia para la preservación del medio funcionando como alternativa de modelación ambiental y ecológica.

Estudios adelantados por el Grupo de Investigación Modelación Ambiental (GIMA) demuestran la viabilidad técnica del uso de columnas de CAG como método de tratamiento, sin embargo los tiempos de saturación de estas tienden a ser cortos y presentan como inconveniente el alto costo de reactivos al tener que regenerarlas (Torres Gil & Yepes Julio, 2012); por lo que se hace necesario realizar un previo tratamiento al lixiviado con procesos de oxidación avanzada con el fin de aumentar la adsorción de las columnas de carbón y así reducir los tiempos de agotamiento de estas. Bajo la anterior afirmación se realizará un estudio de agotamiento de columnas de CAG,



teniendo en cuenta el uso de Peróxido como pretratamiento al lixiviado proveniente del relleno sanitario Lomas de los Cocos, con el fin de demostrar la efectividad del proceso.

Existen procesos de oxidación avanzada, aplicados en pequeña y mediana escala y especialmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia, los cuales mediante la formación de radicales hidroxilo son capaces de oxidar los compuestos orgánicos. El Peróxido de hidrogeno es conocido por ser un poderoso oxidante, por lo que en este estudio se determinó su efectividad por medio del tiempo de saturación de columnas de carbón activado granular para el tratamiento de lixiviados previamente tratados con éste, haciendo uso de una planta piloto de laboratorio logrando establecer el momento oportuno en que se debe realizar la regeneración o disposición del CAG usado.

La ejecución de este proyecto es un aporte novedoso a los estudios de tratamiento de lixiviados mediante el uso de columnas de CAG, puesto se ha recomendado en muchos de ellos la implementación de un pre tratamiento de la muestra y un posterior estudio de agotamiento de las columnas, más sin embargo no se ha realizado aún la evaluación en estos proyectos.



2. MARCO REFERENCIAL

2.1 MARCO TEORICO

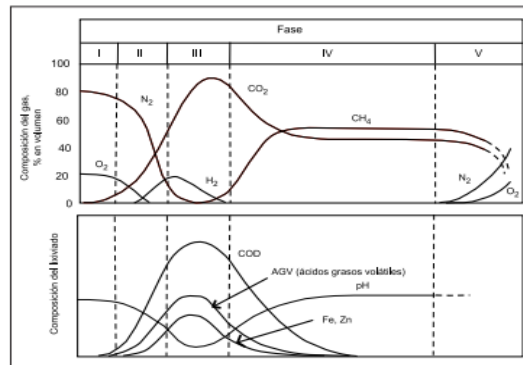
2.1.1 Generación y caracterización de los lixiviados

El lixiviado es el líquido producido cuando el agua percola a través de cualquier material permeable. Puede contener tanto materia en suspensión como disuelta, generalmente se da en ambos casos. Este líquido se encuentra comúnmente asociado a rellenos sanitarios, en donde, como resultado de la filtración a través de los desechos sólidos y la reacción con los productos en descomposición y otros compuestos, es producido el lixiviado. Si el relleno sanitario no tiene sistema de recogida de lixiviados, éstos pueden alcanzar las aguas subterráneas y causar, como resultado, problemas medioambientales o de salud.

Por ser los lixiviados sustancias de manejabilidad compleja debido a su alto nivel de contaminantes se hace necesario su caracterización y clasificación para la escogencia de un tratamiento efectivo que permita minimizar los impactos ambientales producidos por estos, actualmente existen parámetros que revelan dicha composición como lo son el DQO, DBO₅ y la relación entre estos dos DBO₅/DQO conocida como índice de biodegradabilidad que refleja el grado de degradación de los lixiviados en el relleno y con ello los procesos de reacción bioquímica que están teniendo lugar en las diferentes fases de evolución del relleno las cuales muestran una secuencia a través de la cual debe pasar en su degradación el contenido de basura de un relleno típico, como se muestra a continuación en la ilustración 1: (Tchobanoglous, Theisen, & Vigil, 1993)



Ilustración 1. Evolución de la generación del gas del vertedero y composición de los lixiviados



(Tchobanoglous, Theisen, & Vigil, 1993)

De acuerdo con las fases de clasificación, la edad del lixiviado marca su composición tal como se evidencia en la Tabla 1 donde con parámetros como el DBO₅/ DQO se interpreta la edad del lixiviado para poder conocer los tratamientos a los que debe ser sometido.

Tabla 1. Clasificación de los lixiviados según su edad.

	Jóvenes	Intermedios	Viejos
Edad (años)	< 1	1 – 5	>5
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
DQO (g/L)	>15	3-15	<3
DBO /DQO	0.5-1	0.1-0.5	<0.1
COT/DQO	<0.3	0.3-0.5	>0.5
NH ₃ -N (mg/L)	<400	400	>400
Metales pesados (mg/L)	>2	<2	<2
Compuestos orgánicos	80% AGV	5-30% AGV+ AH+AF	AH+AF



Tipo S/D P E

VFA=Ácidos Grasos Volátiles; AH=Ácidos Húmicos; AF= Ácidos Fulvicos; SD=Sin
Degradar; P=Parcialmente Degradados o Estabilizados; E= Estabilizados

(Hernández, 2010)

2.1.2 Tratamiento de los lixiviados

Una vez presentadas las principales características de los lixiviados hay que tener en cuenta los tipos de tratamientos a los que pueden ser sometidos, vale la pena recordar que los lixiviados contienen todos los mayores grupos de contaminación conocidos como son la contaminación por patógenos, por materia orgánica, la contaminación por nutrientes, y por sustancias tóxicas. (Giraldo, 2001)

Dentro de los tratamientos se tienen los Biológicos y los Físico-químicos; el primero puede ser aerobio o anaerobio, y el segundo puede emplear técnicas de precipitación química, oxidación química, adsorción con carbón activado y ósmosis inversa. En este último tratamiento se presenta un mayor costo, pero al ejecutarse se contrarresta con la reducción de área y la baja sensibilidad al medio. (Zapata Muñoz, 2012)

2.1.3 Carbón activado

El carbón activado es un material que, como su nombre lo indica, es materia carbonizada la cual puede ser de origen vegetal o mineral. Se le llama activado debido a que toda la materia carbonizada tiene propiedades adsorbentes, pero el estado de activación que se da a este tipo especial de carbón le confiere propiedades especiales que lo hacen tener una gran capacidad para adsorber ciertas sustancias.



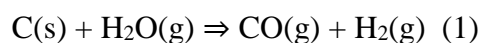
2.1.3.1 Clasificación de los diferentes tipos de carbón activado

Un carbón activado tiene una superficie activa de 1,000 a 1,200 m²/g, lo cual significa que un gramo de carbón activado tiene una superficie activa similar al área de un campo de fútbol soccer. (Rocha Castro, 2010)

También, si el carbón tiene gran afinidad por la adsorción específica de un compuesto, la cantidad que puede remover de éste, es de hasta 60 gramos de contaminante por cada 100 gramos de carbón activado y por estas cualidades se ha dicho que el uso del carbón es la mejor tecnología disponible en este momento para la remoción de contaminantes del aire y del agua. Existen en el mercado una amplia variedad de tipos de carbón activado, para usos específicos. Las aplicaciones de los diferentes tipos de carbón pueden varían desde la remoción de color, olores, sabores hasta la remoción de contaminantes en aguas potables, residuales o emisiones de gases.

La versatilidad de este tipo de adsorbente, que hace más adaptable un tipo de carbón que otro para un proceso determinado, se debe a sus propiedades internas y la más importante de ellas es el tamaño o diámetro de los capilares del carbón activado.

El proceso de activación, como ya se ha mencionado, consiste en una reacción térmica en donde la estructura se altera y se forman huecos microscópicos. Por ejemplo: cuando se trata el carbón a 800° C con vapor de agua se efectúa la siguiente reacción:



El carbón que reacciona con el vapor de agua, escapa en forma de hidrógeno y monóxido de carbono dejando una gran porosidad en la estructura del material. La forma, tamaño y naturaleza



de la porosidad formada depende de factores como: el pretratamiento químico que se haya dado al material, el origen del material a partir del cual se elabora el carbón activado, temperatura de activación, etc.

También al carbón puede ser producido a partir de un proceso de activación química. En este tipo de activación, el material a carbonizar (por ejemplo: cáscara de nuez o de coco o aserrín de madera) es saturado en una solución de ácido fosfórico y después es carbonizado a 500° C.

El tipo de carbón resultante, dependiendo si es una activación con vapor o con ácido fosfórico, tiene propiedades absorbentes específicas ya que los poros formados y la estructura del carbón producido es diferente y tiene diferentes aplicaciones.

De acuerdo al tamaño de poro, el carbón puede ser catalogado de acuerdo al tamaño de los poros en su estructura. Estos poros se clasifican de acuerdo a su tamaño en:

- Microporos: son aquellos que tienen un tamaño promedio menor a 2 nanómetros $1 \text{ nanometro} = 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$
- Mesoporos: Los que tienen un diámetro de 2-50 nm
- Macroporos: Los que tienen un diámetro mayor a 50 nm
- Los macroporos se encuentran inicialmente en el material antes de su activación.
- Los microporos y mesoporos son formados en el proceso de activación y son los que le dan propiedades adsorbtivas al carbón (Ilustración 2).

2.1.3.2 Caracterización del carbón activado

El carbón activado se evalúa por su área o superficie activa de adsorción. Para esto se determina la cantidad de nitrógeno o de butano que es adsorbido por un carbón que se evalúa. Cuanto mayor sea la cantidad de gas adsorbido mayor es su superficie y por lo tanto mayor es su capacidad de retención de moléculas de gas.



Para la adsorción en fase líquida se emplea el índice de yodo, donde se evalúa la cantidad de yodo que adsorbe un carbón determinado y se compara su valor con los parámetros o valores estándar. Si el carbón va a ser empleado en la adsorción de gases se caracteriza el material por su adsorción de gas butano o nitrógeno. Si va a ser empleado para la adsorción de compuestos en fase líquida, como es el caso del tratamiento de aguas, el parámetro más importante a determinar es el índice de yodo. Si se conoce que existe uno o más componentes indeseables en suspensión acuosa, es más representativo determinar la capacidad adsorptiva de ese o esos compuestos en particular, para así seleccionar el mejor tipo de carbón para el tratamiento de remoción de contaminantes. Esto es conveniente de realizar ya que un solo proveedor puede recomendar cinco o más tipos de carbón activado, para un agua en particular, por lo que se requieren pruebas de laboratorio o mejor aún, pruebas piloto para evaluar y hacer la mejor elección.

En términos generales, los carbones microporosos son más adecuados para la remoción de moléculas pequeñas, por ejemplo los trihalometanos, los cuales consisten de estructuras simples como: CHCl_3 , CHClBr_2 , CHClBr_2 . También en la emisión de compuestos de gases de escape de combustión se emplean estos carbones microporosos. Si se desea remover el humus que da coloración a las aguas naturales, deberá emplearse un carbón que tenga en mayor proporción mesoporos y macroporos, ya que los compuestos químicos que forman parte del humus, son moléculas muy grandes, de estructura muy compleja y de alto peso molecular. Para remover compuestos metálicos, los cuales se encuentran en forma de complejos de coordinación disueltos en una suspensión acuosa se emplean carbones cuya característica más importante ya no es el diámetro de los poros sino las propiedades químicas de la superficie activa, ya que el mecanismo de retención es a través de formación de enlaces químicos entre el carbón y el complejo metálico que de esta manera es adsorbido. Un ejemplo de esto es la retención y adsorción del complejo de cianuro de oro. El carbón activado químicamente con ácido fosfórico no adsorbe efectivamente este complejo, pero el carbón activado térmicamente con vapor tiene una alta capacidad de retención del mencionado complejo de oro.



En términos generales se aplica la siguiente regla para la adsorción en fase líquida: los compuestos orgánicos de alto peso molecular de estructura compleja y de baja solubilidad en el solvente en que se encuentran, son más fácilmente adsorbidos en el carbón, que los compuestos de bajo peso molecular, estructura sencilla y alta solubilidad en el solvente. Por ejemplo: el benzopireno que no es muy soluble en agua es de estructura compleja y de alto peso molecular, se adsorbe más selectivamente que el metanol, el cual es de bajo peso molecular de estructura simple y de solubilidad infinita en el agua.

El pH de la solución también es un factor de gran importancia, ya que dependiendo del pH la especie puede estar en forma molecular o ionizada, y la afinidad por la superficie del carbón es diferente para las dos especies químicas.

Estos ejemplos hacen evidente que es indispensable la caracterización de diferentes tipos de carbón para el tratamiento de un agua o un fluido en especial. (Rocha Castro, 2010)

2.1.4 Adsorción con carbón activado

Los procesos de adsorción son fenómenos de superficie, en donde una mezcla de fluidos (gas y/o líquido) es atraída a la superficie del sólido adsorbente y se crean vínculos a través de interacciones físicas o químicas. Actualmente, el carbón activado granular o el carbón activado en polvo son muy utilizados debido a que presentan una gran superficie porosa, termoestabilidad, baja reactividad ácido/base, una estructura de poro controlable y gran capacidad para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en medio acuoso o gaseoso. (Berrio, Beltrán, Agudelo, & Cardona, 2012)

El carbón activo se produce específicamente para alcanzar una superficie interna muy grande (entre 500 - 1500 m²/g). Esta superficie interna grande hace que el carbón tenga una adsorción



ideal. El carbón activo viene en dos variaciones: Carbón activado en polvo (PAC) y carbón activado granular (GAC). La versión de GAC se utiliza sobre todo en el tratamiento de aguas.

2.1.4.1 Isotermas de Adsorción

Una isoterma de adsorción, es la relación general entre la cantidad de soluto adsorbido por un sólido, a temperatura constante como función de la concentración de este. También puede definirse como la relación en el equilibrio entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración del soluto a temperatura constante.

Para obtener la isoterma de un determinado adsorbato se realizan experimentos en los cuales una solución de concentración conocida se hace pasar por un adsorbente de varios pesos. Después de la adsorción se mide la concentración de la solución filtrada, y la diferencia de concentraciones es la cantidad de sustancia disuelta que ha sido adsorbida por el carbón. Esta diferencia se divide entre la cantidad de adsorbente utilizado y la relación obtenida representa la capacidad de intercambio en el equilibrio, la cual se grafica contra la concentración de equilibrio, que es la concentración (ideal) del adsorbato en la cual se detiene el proceso de adsorción. Las fórmulas más frecuentemente empleadas para el tratamiento de los datos experimentales de la isoterma fueron desarrolladas por Freundlich, por Langmuir, y por Brunauer, Emmet y Teller (Isoterma BET). De las tres formulaciones, la más empleada para describir las características de adsorción del carbón activado empleado en tratamiento de aguas residuales es la Isoterma de Freundlich.

2.1.4.2 Isoterma de Langmuir (1918)

Langmuir idealiza la superficie de un sólido al considerarlo como una serie de centros activos dispuestos bidimensionalmente, cada uno de los cuales es capaz de adsorber una sola molécula. Cualquiera de estos sitios activos tiene igual probabilidad de adsorber la molécula que llega a la



superficie. Cuando ello ocurre, choca con uno de estos sitios, pudiendo condensar allí y permanecer en él durante un tiempo hasta que se reevapora. A pesar de que este mecanismo de condensación- evaporación puede ser aplicado a otras capas adsorbidas sobre la monocapa, Langmuir centró su atención, principalmente, en aquellos casos en los que la adsorción se limita a la primera capa. El método de Langmuir, aplicable fundamentalmente a fenómenos de quimisorción, supone que el potencial de adsorción es constante en toda la superficie, el adsorbato forma una capa monomolecular sobre la superficie, no hay interacción entre las partículas adsorbidas, las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie (Martín Martínez, 1999)

Matemáticamente la isoterma de Langmuir se expresa así:

$$\frac{X}{m} = \frac{X_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

Dónde:

X : cantidad de soluto adsorbido (g)

m : Dosis de adsorbente (g)

C_e : Concentración final de la solución o de equilibrio (mg/l)

X_m : Cantidad de adsorbato necesario para formar una monocapa sobre un gramo de adsorbente (g/g). Corresponde al valor del inverso de la pendiente de la función lineal que resulta al representar en una gráfica: C/X contra C .

b : Constante de adsorción de Langmuir. (l/mg)

La forma lineal de esta isoterma corresponde a la expresión:

$$\frac{m}{X} = \frac{1}{X_m * b * C_e} + \frac{1}{X_m} \quad (3)$$



2.1.4.3 Isoterma de BET (Brunauer, Emmett y Teller)

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET, está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Estas fuerzas, que son de naturaleza física, hacen que la ecuación BET sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física. Se incluyen en ella todos los casos en los que los átomos neutros o moléculas de adsorbato interactúan con superficies, sin que tenga lugar compartición electrónica, es decir, manteniendo en todo momento el carácter de átomo neutro o de molécula. Los autores enfocan el problema de la adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida. Amplían el concepto desarrollado por Langmuir sobre el mecanismo de condensación- evaporación a la segunda y restantes capas adsorbidas.

En el transcurso de la deducción de la ecuación se han de realizar algunas suposiciones. De acuerdo con el modelo de Langmuir, admiten una superficie energéticamente uniforme, en la que todos los centros activos son equivalentes, al mismo tiempo que suponen que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coincidente con el calor latente de condensación. Así, la primera capa adsorbida se comportará como una serie de centros activos sobre los que se puede formar la segunda capa, y sobre ésta la tercera, etc. Admiten también que, a presiones cercanas a la saturación, el vapor condensa como si fuera un líquido en el que el número de capas adsorbidas es infinito. (Martín Martínez, 1999)

$$\frac{X}{m} = \frac{X_m * K * C}{(C_0 - C)[1 + (K - 1) * C/C_0]} \quad (4)$$

La forma lineal de la ecuación de B.E.T. es.

$$\frac{C}{(X/m) * (C_0 - C)} = \frac{1}{X_m * K} + \frac{K - 1}{X_m * K} \cdot \frac{C}{C_0} \quad (5)$$



Dónde:

C_0 : Concentración inicial de la solución, (mg/l)

X : Cantidad de soluto adsorbido, (g)

m : Dosis de adsorbente, (g)

X_m : Se encuentra combinando la pendiente con el intercepto de la función lineal, que resulta cuando se hace la gráfica: $C/X*(C_0-C)$ contra C/C_0 . Es decir:

$$X_m = \frac{1}{\text{pendiente} + \text{intercepto}} \quad (6)$$

K : Constante relacionada con el calor de adsorción

2.1.4.4 Isoterma de Freundlich

Este modelo de Isoterma es usado en superficies heterogéneas pero no asume adsorción monocapa, y se puede expresar mediante la siguiente ecuación empírica (6) y su forma lineal (7):

$$\frac{X}{m} = C^{1/n} * K \quad (7)$$

$$\text{Log} \frac{X}{m} = \frac{1}{n} \text{Log} C_e + \text{Log} K \quad (8)$$

Dónde:

X : Cantidad de soluto adsorbido (g)

m : Masa de adsorbente (g)

C_e : Concentración final de la solución o de equilibrio (mg/l)



K y n : Constantes empíricas que dependen de la temperatura; se obtienen mediante métodos de regresión. (Martín Martínez, 1999)

2.1.5 Procesos de oxidación avanzada

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Las TAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y col, quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras tecnologías avanzadas, recurren, además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la



oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. En la tabla 2 se muestra un listado de las TAOs, clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos. (Litter, 2005)

Tabla 2. Clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
- Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	- Oxidación en agua sub y supercrítica
- Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	- Procesos fotoquímicos
- Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	- Fotólisis de agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
- Oxidación electroquímica	- UV/peróxido de hidrógeno
- Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	- UV/ O_3
- Plasma no térmico	- Foto-Fenton y relacionadas
- Descarga electrohidráulica	- Fotocatálisis heterogénea

(Litter, 2005)

La tabla 3, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el $\bullet OH$ es el oxidante más energético.

Tabla 3. Potenciales de oxidación estándar frente al electrodo de hidrógeno de algunos oxidantes químicos.

Especie	Formula	E° (V, 25°C)
Fluor	F	3.03
Radical Hidroxilo	$HO\bullet$	2.80
Oxigeno atómico	O	2.42



Ozono	O_3	2.07
Peróxido de Hidrogeno	H_2O_2	1.77
Radical perhidroxilo	$HO_2\cdot$	1.70
Permanganato potásico	$KMnO_4$	1.67
Ácido Hipobromoso	$HBrO$	1.59
Dióxido de Cloro	ClO_2	1.57
Ácido hipocloroso	$HClO$	1.49
Cloro	Cl	1.36
Bromo	Br	1.09

(Litter, 2005)

2.1.5.1 Peróxido de Hidrogeno

Es un compuesto químico con características de un líquido altamente polar, Al igual que el agua, las moléculas de H_2O_2 están fuertemente asociadas mediante enlaces de hidrogeno por lo general se presenta como un líquido ligeramente más viscoso e incoloro. Cuando se calienta el líquido puro se descompone rápida e incluso explosivamente en una reacción de desproporción. (Gillespie, 1988)

El peróxido de hidrogeno es un potente agente oxidante no selectivo y una excelente fuente de radicales libres; es además un aditivo deseable ecológicamente ya que durante su descomposición únicamente se genera agua y/u oxígeno. (Cuerda & Romero, 2009)



La adición de peróxido de hidrogeno a los sistemas de tratamiento para reducir los contaminantes es una de las formas más inmediatas de acelerar estos procesos. El H_2O_2 es un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable. El uso de este compuesto permite aprovechar los efectos sinérgicos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. (Forero, Ortiz, & Rios, 2005)

2.1.6 Modelos matemáticos de agotamiento

Existen diferentes modelos matemáticos que permiten establecer los tiempos de saturación de las columnas de carbón activado partiendo de la cantidad inicial de muestra que se va hacer pasar por ellas y así describir de manera satisfactoria el rendimiento de las columnas. Algunos de los modelos matemáticos que permiten describir el comportamiento dinámico de las columnas al ajustar los datos son: el modelo de Clark, el modelo BDST y el modelo descrito por (Mouthon Bello, 1998).

2.1.6.1 Modelo de agotamiento (Benefield, Larry D, 1982)

El tiempo de saturación de las columnas de adsorción se pueden calcular tal como se muestra a continuación de acuerdo a los parámetros iniciales de la columna y diseño de la misma, siguiendo el método descrito por (Mouthon Bello, 1998)

- **Obtención de la curva de equilibrio:** La curva de equilibrio se obtiene a partir de los valores de las concentraciones iniciales de la muestra, y se calculan sus respectivos valores de X/m utilizando la ecuación obtenida a partir del ensayo de isotermas (columnas 1 y 2 tabla 4).



- **Línea de operación:** Esta línea se construye pasando por el origen y un punto que se obtiene de remplazar en la ecuación mencionada en el paso anterior, para $C=C_o$ último.

De acuerdo a la gráfica se podrá observar que para cada valor de X/m , corresponde a un punto en la curva de operación al que se llamara C y otro punto en la recta de equilibrio que le llamaremos C^* (columna 3 tabla 4), donde C^* será igual al valor de X/m dividido entre la pendiente de la recta de operación (b).

$$C^* = \frac{X}{b} \quad (9)$$

- **Construcción de curva $(C - C^*)^{-1}$ vs C :** Se construye la curva $(C - C^*)^{-1}$ vs C , calculando antes los valores de $(C - C^*)$ y $(C - C^*)^{-1}$ (columna 4 y 5 tabla 4) con el fin de obtener el área bajo la curva para evaluar el término:

$$\int_{C_B}^{C_E} \frac{dC}{(C - C^*)} \quad (10)$$

Donde, C_B es la concentración de soluto en el efluente en el punto de saturación y C_E es la concentración de soluto en el efluente en el punto de atravesamiento, o donde se logra la concentración de equilibrio.

Tabla 4. Cálculos realizados para la obtención de resultados.

$C(g/l)$	X/m (g DQO/g CAG)	C^* (g/l)	$C - C^*$ (g/l)	$(C - C^*)^{-1}$	$\int_{C_B}^{C_E} \frac{dC}{(C - C^*)^{-1}}$	$\frac{V - V_B}{V_E - V_B}$	C/C_o
----------	--------------------------	----------------	--------------------	------------------	--	-----------------------------	---------



- **Altura de la zona de adsorción:** Se calcula mediante la ecuación 11.

$$h_z = \frac{F_w}{K_a} \int_{C_B}^{C_E} \frac{dC}{(C - C^*)} \quad (11)$$

Donde

$$F_w = \frac{Q}{A} \cdot \rho_l \quad (12)$$

Donde Q es el caudal de operación, A es el área transversal de la columna y ρ_l es el peso específico del lixiviado.

- **Capacidad de la zona de adsorción en el punto de atravesamiento:** Este parámetro se determina graficando $(V - V_B)/(V_E - V_B)$ vs C/C_0 . Los valores de $(V - V_B)/(V_E - V_B)$ mostrados en la columna 7 de la tabla 6, se calculan dividiendo los valores de la columna 6 por el último número en la columna 6 en la tabla 4. El área limitada por la curva de atravesamiento y el eje Y da el valor de F, necesario para calcular el porcentaje de saturación %S.
- **Porcentaje de saturación:** se calcula de acuerdo a la ecuación 13.

$$\%S = \frac{H + (F - 1) h_z}{H} \times 100 \quad (13)$$

- **Masa de carbón:** cantidad carbón utilizado m .
- **DQO Adsorbido:** Se calcula por medio de la ecuación 14.

$$DQO \text{ Adsorbido} = m * \left[\frac{X}{m} \right]_0 * \%S \quad (14)$$



- **Tasa de adsorción de DQO:**

$$Tasa\ de\ adsorción\ DQO = Q \cdot C_0 \quad (15)$$

- **Tiempo de saturación:** Finalmente se calcula el tiempo de saturación, que es el tiempo que corresponde al instante en el cual ocurre la saturación completa de la capacidad de adsorción del lecho. Con un balance de masa se puede decir que éste ocurre cuando la cantidad de adsorbato alimentado a la columna, iguala a la suma de la cantidad de adsorbato en la fase líquida y en la fase sólida, es decir, cuando la concentración del adsorbato en el efluente es igual a la del efluente; calculado por la siguiente ecuación

$$Tiempo\ de\ saturación = \frac{DQO\ adsorbido}{tasa\ de\ adsorción\ de\ DQO} \quad (16)$$

El tiempo obtenido de la ecuación 16 es un tiempo de saturación teórico que puede ser comparado con un tiempo obtenido experimentalmente. Es de agregar que este modelo de agotamiento al igual que los mencionados anteriormente se puede ajustar de acuerdo a los tiempos de saturación obtenidos experimentalmente en caso de realizar un estudio de agotamiento en las columnas de carbón activado granular.

2.2 ANTECEDENTES

La ejecución de este proyecto conlleva a la realización de una búsqueda de información para obtener antecedentes que orienten y soporten el estudio a efectuar. De dicha búsqueda se encontró que los únicos antecedentes se remontan al año 2012, año en el cual el *Grupo de Investigación en Modelación Ambiental (GIMA) de la Universidad de Cartagena* adelantó



estudios sobre la factibilidad técnica en el tratamiento del lixiviado proveniente del *Relleno Sanitario del parque ambiental Loma de los Cocos*, implementando el uso de dos sistemas: adsorción con carbón activado granular y evaporación. *Fernandez, J. y Torres, L.* estudiaron la viabilidad técnica del primer sistema, del cual obtuvieron remociones en la muestra de hasta 92% de DQO y hasta un 88% de color aparente, el tiempo de saturación de las columnas fue establecido teóricamente en 2.34 días. Los titulares recomiendan que se realice un estudio económico del proceso, puesto que los tiempos de saturación de las columnas de adsorción son considerados bajos y el costo de los reactivos es elevado. También se recomienda usar distintos tipos de carbón con el fin de establecer alguna ventaja en el proceso con respecto al tiempo de agotamiento del sistema de adsorción.

Bermudez, W. estudió la factibilidad técnica de implementar la evaporación como sistema de tratamiento a los lixiviados, para lo cual realizó una investigación documental descriptiva donde clasificó los sistemas de evaporación según el mecanismo de suministro de calor latente de evaporación, en evaporadores naturales y mecánicos, y fueron analizadas sus ventajas y desventajas operacionales acorde a las características de la ciudad. Obtuvo que los evaporadores naturales serían una alternativa viable, incluso en época de lluvia. En cuanto a los evaporadores mecánicos, se encontró que los que mejor se ajustarían serían aquellos que permiten el aprovechamiento de los gases generados en el relleno o la reutilización de vapores generados previamente por el sistema, brindando la posibilidad de generación de subproductos con alto poder fertilizante, potencialmente aprovechables.

2.3 ESTADO DEL ARTE

La temática de tratamiento de lixiviados en rellenos sanitarios mediante columnas de CAG ha tenido un gran auge en los últimos años por su eficiencia técnica, sin embargo los estudios de agotamientos de columnas solo han sido mencionadas en las recomendaciones que autores de dichos proyectos formulan. Sin despreciar dichos estudios, se hace necesaria la búsqueda



exhaustiva de información relacionada acerca de estos proyectos y con otros que tengan relación con algún aspecto de la temática tratada.

Proyectos realizados en México, uno en la ciudad de Merida (2002) y otro en el municipio de San Mateo Mexicaltzingo (2011) tienen como limitación la no realización de un estudio de agotamiento de las columnas de carbón activado usadas para el tratamiento de los lixiviados provenientes de los depósitos de residuos sólidos ubicados en cada sitio de estudio. El primero, titulado *Tratamiento de lixiviados con carbón activado* realizado por el Cuerpo Académico de Ingeniería Ambiental FIUADY compuesto por Méndez, R., Medina, E., Quintal, C., Castillo, E. y Sauri, M., determinó la tratabilidad fisicoquímica de los lixiviados del relleno sanitario de dicha ciudad mediante el uso de columnas empacadas de carbón activado granular, sobre las cuales se hizo pasar lixiviado crudo y lixiviado con pH ácido cercano a 2. Los mejores resultados se obtuvieron con el tratamiento del lixiviado con pH ácido, del cual se obtuvieron remociones de hasta 90% de DQO.

El segundo, titulado *Uso de carbón activado reciclado en barreras permeables para disminuir la materia orgánica en los lixiviados del vertedero del municipio de Mexicaltzingo*, fue realizado por Romero, C., Martínez, S. y García, G. los cuales propusieron usar carbón activado reciclado para utilizarlo como barrera permeable con el fin de disminuir la materia orgánica en los lixiviados que se encuentran en un sitio de disposición de residuos sólidos ubicado en dicho municipio. Para esto prepararon columnas empacadas con muestras de suelo obtenidas en el sitio y con carbón, y se hizo pasar la muestra de lixiviado. Los resultados arrojaron remociones de DQO y DBO₅ entre 40% y 80%, quedando por debajo de los niveles que exigen las normas.

Por otra parte en Penang, Malasia, los autores Foo, K., Lee, L. y Hameed, B. del proyecto *Preparation of tamarind fruit seed activated carbon by microwave heating for the adsorptive treatment of landfill leachate: A laboratory column evaluation.*, evaluaron la cinética del carbón activado granular elaborado con semillas de tamarindo para usarlo como método de adsorción de



materia orgánica contenida en lixiviados de vertederos semi-aerobios. Se desarrollaron una serie de ensayos en columnas empacadas con el CAG, realizando variaciones de parámetros de funcionamiento, la altura del lecho de carbón (15-21 cm) y la tasa de carga hidráulica (5-20 mL/min). Los resultados muestran la reducción más considerable de nitrógeno amoniacal y de DQO para la carga hidráulica de 5mL/min y la altura de lecho adsorbente de 21 cm. Los resultados obtenidos demostraron la viabilidad técnica para el uso de este tipo de carbón en el tratamiento de lixiviados de vertederos semi-aerobios. Al igual que las limitaciones de los proyectos anteriormente mencionados este no cuenta con estudio de agotamiento de las columnas empacadas de CAG y además, el estudio no se enfoca en lixiviados provenientes de rellenos sanitarios.

Estudios demuestran mejora en la efectividad de tratamientos con carbón activado al integrar un proceso de oxidación avanzada. *Kurniawan, T. y Lo, W. (2009)* llevaron a cabo el tratamiento de lixiviados maduros, provenientes del relleno de NENT en Honk Kong mediante oxidación con H_2O_2 ; adsorción con GAC; tratamiento combinado H_2O_2 /GAC y este último adicionando Fe^{2+} . Los resultados demuestran un efecto sinérgico al usar el tratamiento combinado de H_2O_2 /GAC alcanzando una tasa de remoción de DQO de 82% para una relación H_2O_2 /GAC de 1/5 con pH de 8.0, sin embargo, al adicionar Fe^{2+} la tasa se incrementó alcanzando remoción de 89% de DQO para una dosis de 1.8g/l de Fe^{2+} y pH de 3.0. Algo importante de mencionar es que el efecto positivo del carbón activado puede explicarse porque la superficie actúa como catalizador para la formación de radicales $OH\cdot$, sin embargo, cuando la dosis de H_2O_2 pasa de 4 g/l se aprecia un efecto negativo en la remoción de DQO debido a que el exceso de H_2O_2 genera la formación predominante del radical $HO_2\cdot$ el cual tiene menor capacidad como oxidante que el radical $OH\cdot$.

Recientemente *Ramírez, D. y otros (2013)* sometieron los lixiviados maduros del relleno de Mérida en Yucatán a un proceso de oxidación avanzada Fenton, usando 600 g/l de H_2O_2 y 1000 g/l de Fe^{2+} a un pH de 4.0 y posteriormente fueron pasados a través de una columna empacada con carbón activado granular. En este experimento obtuvieron remoción de DQO alrededor de



53% para el proceso Fenton y 99.7% para el tratamiento conjunto. Un aspecto negativo a tener en cuenta es el incremento de sólidos en el efluente del proceso Fenton; alrededor de 40% para sólidos disueltos y más de 400% para sólidos suspendidos, lo anterior puede con certeza generar una saturación prematura del lecho de carbón activado.

Existen proyectos que aunque tienen como limitación el no tener como fin de estudio el tratamiento de lixiviados, utilizan las columnas de CAG para remoción de contaminantes y realizan estudios para evaluar la saturación de las columnas. Entre estos se pueden mencionar los realizados por *Niño, I. y Ortiz, D. (2008)* y *Valencia, J. y Castellar, G. (2013)*. Estos últimos mediante el trabajo *Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada* evaluaron el efecto de la altura del lecho empacado de CAG en la efectividad de las columnas para la remoción de iones Pb(II) a partir de una disolución acuosa. Los resultados muestran que el rendimiento de la columna mejora cuando se incrementa la altura del lecho de carbón, disminuyendo los tiempos de saturación de las columnas.

Niño, I. y Ortiz, D. en su trabajo de grado *Evaluación de dos clases de carbón activado granular para su aplicación efectiva en la remoción de fenoles en los vertimientos de una empresa de jabones* para optar al título de Maestría en Ingeniería Ambiental y Sanitaria, evaluaron dos clases de CAG mediante columnas, uno de origen vegetal y otro de origen mineral para su aplicación efectiva en la remoción de fenoles en los vertimientos de una empresa de jabones conocida como Azul-K S.A. El CAG que presentó el mayor tiempo de agotamiento fue el carbón de lignita (Mineral) con 81 días. Sin embargo, los autores recomiendan realizar otro estudio para la regeneración de carbón utilizado con el fin de calcular los costos que este sistema conlleva.

En Colombia los estudios de tratamiento de lixiviados mediante columnas de CAG cuenta con muy poco adelanto según la búsqueda bibliográfica realizada. Los estudios más recientes fueron



liderados por *Fernandez, J. y Torres, L. (2012)*, ya expuesto anteriormente, y *Canizales, S (2013)*, el cual estudió el tratamiento de los lixiviados del *Relleno Sanitario Curva de Rodas en la ciudad de Medellín* mediante el proyecto *Evaluation of mature landfill leachates. Treatment systems: the case of the landfill Curva de Rodas (Medellín-Colombia)*, los cuales son catalogados como lixiviados “maduros”. En este estudio se evaluó la eficiencia de 5 tipos distintos de tratamientos físico químicos siendo uno de ellos la adsorción por CAG, mediante el cual se alcanzaron remociones de hasta 39% en DQO y 50% de color, siendo este el segundo tratamiento más efectivo de los 5 (cinco) estudiados. Es de agregar que se concluyó que a pesar de su alta efectividad, el uso de este tratamiento para los lixiviados era de alto costo teniendo en cuenta el valor del carbón activado granular (alrededor de 126 US\$/m³) y de su regeneración. Los líderes de este estudio recomiendan que se realice un tratamiento previo al realizado por las columnas de CAG con el fin de disminuir el tiempo de saturación de las columnas. Este estudio tiene como limitación la no determinación de los tiempos de regeneración del CAG en las columnas.



3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

- Determinar el tiempo de saturación de columnas de carbón activado granular para el tratamiento de lixiviados previamente tratados con un proceso de oxidación avanzada (Peróxido de Hidrogeno), haciendo uso de una planta piloto de laboratorio para establecer el momento oportuno en que se debe realizar la regeneración o disposición del CAG usado y así determinar la efectividad del proceso.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar la remoción de DQO de dos tipos de CAG (CALGON F400 y CAGR B CLARINEX), con el fin de seleccionar el de mayor eficiencia para desarrollar el estudio de agotamiento.
- Comprobar la influencia del Peróxido como proceso de oxidación avanzada en la disminución del agotamiento de las columnas de CAG.
- Ajustar un modelo de agotamiento con base en los datos experimentales que se obtengan en el estudio.



4. ALCANCE DEL PROYECTO

El proyecto contempla la realización de estudios de agotamiento de columnas empacadas con CAG para examinar los tiempos de saturación de estas a la hora de realizar un pretratamiento al lixiviado proveniente del relleno sanitario Parque Ambiental Loma de los Cocos, ubicado a 14 km del casco urbano de la ciudad de Cartagena.

Ilustración 2. Localización Relleno Sanitario Loma de Los Cocos.

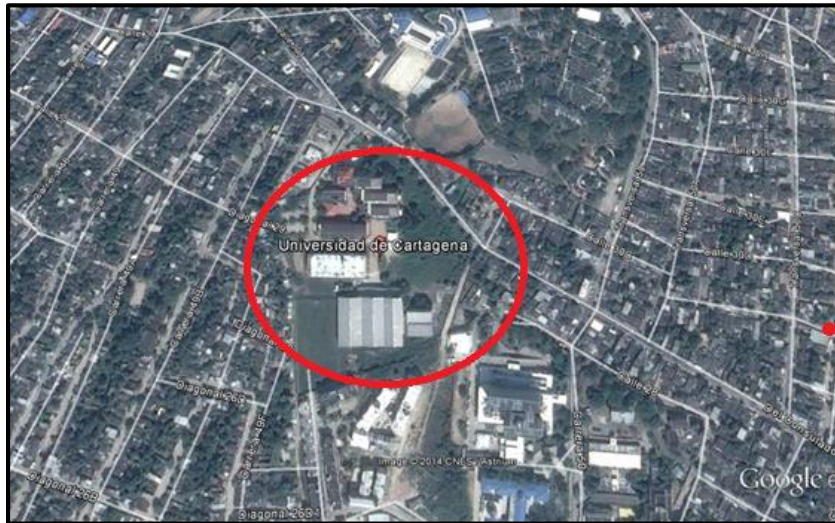


Modificado (Google Earth 2014)



El proyecto fue ejecutado durante el primer periodo académico del año 2015. Los estudios y pruebas necesarias fueron realizadas en los laboratorios del Programa de Ingeniería Civil de la Universidad de Cartagena campus Piedra de Bolívar, para lo cual se contó con los permisos necesarios en total disponibilidad de horario (Lunes a Domingo de 7 am a 10 pm).

Ilustración 3. Localización Universidad de Cartagena.



Modificado (Google Earth 2014)

Este proyecto contribuirá al control que realiza la empresa Caribe Verde sobre el relleno sanitario Parque Ambiental Loma de los Cocos, puesto que las columnas de CAG serían un recurso viable económica y técnicamente para el tratamiento del lixiviado que allí yace y evitaría que se sigan construyendo piscinas para el depósito de dicho lixiviado.

Este proyecto no posee como fin de estudio los costos de CAG, solo tuvo como objetivo los tiempos de saturación de las columnas, y aunque uno de los fines para dicho objetivo es disminuir los gastos de operación el proyecto no tiene un enfoque directo en este aspecto.



Al realizar los estudios de agotamiento de las columnas de CAG no se tuvo en cuenta para los resultados aspectos externos relacionados al sitio donde proviene la muestra, como pueden ser los cambios climáticos en la zona.

Debido a las distintas caracterizaciones que poseen los lixiviados según su composición no es posible generalizar los resultados de este estudio, por lo cual su ejecución será una base para el desarrollo de futuras investigaciones con el fin de determinar los tiempos de agotamiento de las columnas de CAG, usadas para remover contaminantes de los lixiviados previamente tratados y así determinar la efectividad del proceso en otros entornos.



5. METODOLOGIA

Para alcanzar los objetivos establecidos para este proyecto de investigación experimental se llevó a cabo la siguiente metodología.

5.1 RECOPIACIÓN, SISTEMATIZACIÓN Y ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN COMPILADA DE LAS FUENTES SECUNDARIAS

Para la recopilación de la información se accedió a las bases de datos de la Universidad de Cartagena, con el fin de realizar una búsqueda exhaustiva de artículos de los últimos años con un rigor científico alto. Science Direct, Scielo y EBSCO fueron las principales fuentes de búsqueda de información secundaria. Se hizo la recolección de información referente a la caracterización de los lixiviados del relleno sanitario Loma de Los Cocos, investigaciones relacionadas con la adsorción con CAG en lixiviados de baja biodegradabilidad, los estudios de agotamiento de columnas de CAG y otras fuentes que se consideraron pertinentes para el desarrollo de este proyecto. La información obtenida se almacenó y sistematizó con el fin de analizar los parámetros fisicoquímicos de los lixiviados, DQO y pH.

5.2 MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LIXIVIADOS

Para ejecutar esta actividad se tomaron muestras de lixiviado en las piscinas de almacenamiento ubicadas en el relleno sanitario Parque Ambiental Loma de Los Cocos; donde los parámetros medidos se describen en la Tabla 5.



Tabla 5. Métodos de análisis para caracterización fisicoquímica del lixiviado.

Parámetro	Método	Referencia
pH	Electrométrico	Standard Methods 4500 H+B
DQO	Espectrométrico	Standard Methods 5220 C

Para cada uno de estos parámetros se realizaron 3 mediciones, la desviación estándar de los valores y el promedio de ello para tomar como valores de trabajo

5.3 DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS PARA EL CARBÓN ACTIVADO

Con el fin de obtener el menor margen de error posible al determinar las isotermas de adsorción es recomendable retirar las partículas finas o impurezas que pueda tener la muestra de carbón activado, para ello se siguió el siguiente procedimiento (Lim, Shaaban, & Yin, 2009):

1. Lavar la muestra de carbón con suficiente agua destilada
2. Secar la muestra lentamente a una temperatura constante de 103°C
3. Dejar enfriar hasta temperatura ambiente
4. Almacenar en un desecador hasta su uso

La técnica a aplicar para la obtención de las isotermas de adsorción es conocida como “punto por punto” y se realizó conforme al siguiente procedimiento: (Rivera, Ramírez, & Duran, 2002)

1. Se adicionó 500 ml de lixiviado en 4 reactores (beakers) de 1000 ml de capacidad. La muestra estaba previamente caracterizada.
2. Se agitó cada uno de los recipientes.



3. Se adicionó dosis crecientes de carbón activado granular (CAG) a los 4 reactores de 3, 5, 15 y 30 g. (la dosis se determinó de acuerdo a la concentración inicial de DQO en el agua a tratar para cobijar un rango entre 0,05 y 0,5 g de DQO/g de CAG)
4. Se agitó la mezcla a 50 rpm durante 24 horas para asegurar obtener el equilibrio de las fases; con el fin que el carbón como adsorbente hiciera su trabajo, tal como se muestra en la Ilustración 4

Ilustración 4. Reactores en ensayo de isotermas.

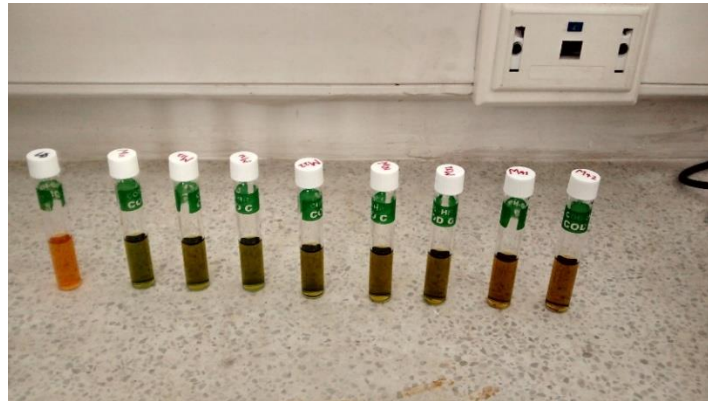


Toma: Autores.

5. Se separaron las fases por filtración.
6. Se analizó la fase líquida para obtener los valores residuales de pH y DQO



Ilustración 5. Tubos de muestra para mediciones de DQO.



Toma: Autores.

La ilustración 5 visualiza las muestras en tubos de ensayo para cada una de las cantidades de carbón que van desde 3 g hasta 30 g, permitiéndoles que se mantuvieran a temperatura ambiente para permitir la posterior lectura de DQO que se hace con ayuda de la máquina (Ilustración 6).

Ilustración 6. Máquina de lectura para DQO.



Toma: Autores.

Este procedimiento se efectuó 2 veces para las mismas concentraciones de CAG. Las cantidades de carbón agregadas a los reactores y el modelo de tabulación se muestran en el Anexo.



5.3.1 Estudio alterno de carbón tipo

Con el fin de cumplir con uno de los objetivos específicos del proyecto, el ensayo de isotermas se realizó haciendo uso de dos tipos de carbón (CALGON F400 y CAGR B CLARINEX). Los dos tipos de CAG fueron evaluados por su eficiencia en la remoción de DQO, por lo cual se midió este parámetro para cada una de las dosis de carbón agregadas en los diferentes reactores.

Las remociones se compararon partiendo de una gráfica Remoción de DQO vs Concentración de CAG.

5.3.2 Evaluación de las isotermas de adsorción

Las isotermas de Freundlich, Langmuir y B.E.T. se evaluaron para el CAG que obtuvo mejor eficiencia en la remoción de DQO, tal como se explicó anteriormente. De acuerdo a los parámetros necesarios para la aplicación de las isotermas, se hizo uso de las tablas en el Anexo para la sistematización de los cálculos descritos en el Marco Teórico sección 2.4.1; la isoterma escogida de acuerdo a la literatura, es la que su coeficiente de correlación se encuentre más cercano al valor “1”.

5.4 DISEÑO DE LAS COLUMNAS DE ADSORCIÓN A ESCALA DE LABORATORIO

El diseño de las columnas de adsorción se realizó siguiendo el procedimiento a continuación:

Caudal de operación, “Q”: El caudal de operación se manejará de $2 - 3 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, de acuerdo al rango recomendado por *NORIT Americas Inc.* para obtener mejores resultados. (Norit Americas Inc, 1995)



Área transversal de la columna, “ A_t ”. Fue calculada de acuerdo a un diámetro de 2” seleccionado previamente de la literatura consultada (Mendez, Medina, Quinta, Rene, & Sauri, 2002).

$$\Phi = 2 \text{ pulg} = 5,08 \text{ cm};$$

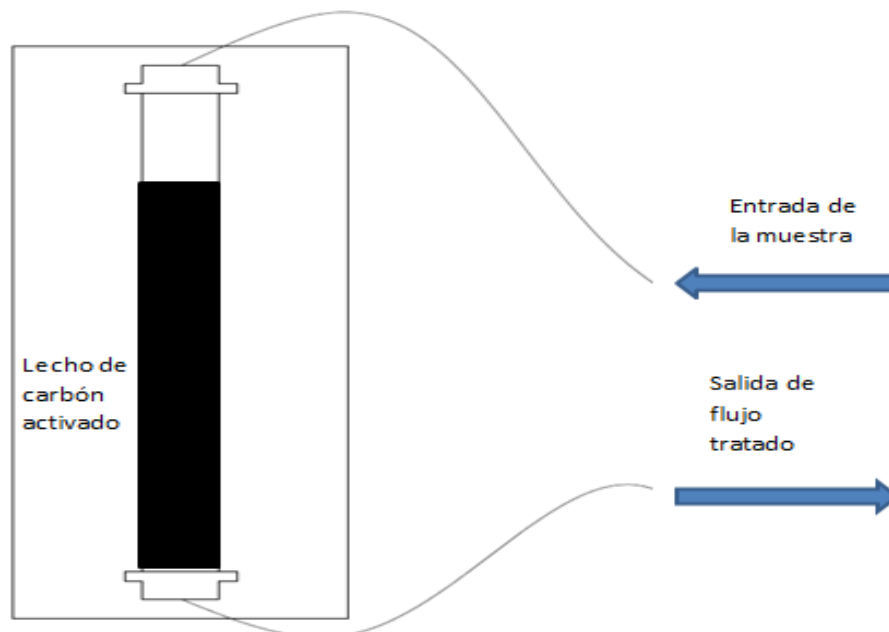
$$A = \frac{\pi (5,08 \text{ cm})^2}{4} = 20,26 \text{ cm}^2$$

Altura total de la columna (h): La altura de la columna fue de 1 m.

Altura del lecho de carbón (h_c): La altura del lecho de carbón se estableció en 80 cm máximo con el fin de garantizar un espacio libre en la columna para en caso en que esta deba ser lavada.

A continuación se muestra el esquema físico de la columna de CAG para el ensayo de adsorción:

Ilustración 7. Esquema columna de CAG





5.5 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL PEROXIDO

Siendo el Peróxido de Hidrogeno el actor del pre tratamiento realizado a la columna de CAG, es necesario evaluar su comportamiento con el fin de obtener las cantidades optimas a aplicar en el ensayo de adsorción. Para lo cual, se aplicó un esquema de diseño factorial 2^K con dos factores, puntos estrella y puntos centrales para determinar el error experimental, de esta forma se garantiza que las pruebas se realicen tomando en cuenta todos los factores y todos los niveles garantizando la interacción entre ellos..

La tabla 5 muestra el esquema del diseño factorial para evaluar el Peróxido de Hidrogeno.

Tabla 6. Planificación del diseño experimental con Peróxido de Hidrogeno.

MUESTRA	[H2O2]	Tiempo reacción	pH	ml sln H2O2	Lixiviado, ml
1	6000	30	8	10,17	1000
2	6000	60	8	10,17	1000
3	6000	30	4	10,17	1000
4	6000	60	4	10,17	1000
5	4000	30	4	6,78	1000
6	4000	60	4	6,78	1000
7	4000	30	8	6,78	1000
8	4000	60	8	6,78	1000
9	5000	20	6	8,47	1000
10	5000	45	6	8,47	1000
11	5000	70	6	8,47	1000
12	5000	45	6	8,47	1000
13	5000	45	2	8,47	1000
14	3318	45	6	5,62	1000
15	5000	45	9	8,47	1000
16	6682	45	6	11,33	1000



La cantidad óptima de Peróxido a aplicar al lixiviado en el tratamiento previo al realizado por las columnas de CAG, es el que de acuerdo a la tabla anterior presente mejores resultados en la remoción de DQO.

5.6 MODELO PARA EL CÁLCULO TEÓRICO DEL TIEMPO DE SATURACIÓN DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN

Siendo el objetivo general de estudio calcular los tiempos de saturación de las columnas con el fin de determinar la efectividad del proceso, se escoge el modelo descrito por Mouthon Bello por su ajuste en parámetros iniciales y diseño de la columna.

Los procedimientos para el cálculo teórico del tiempo de saturación de la columna de adsorción fueron aplicados exactamente igual a los modelos descritos anteriormente en el Marco Teórico sección 2.6.1.

5.7 OBTENCIÓN EXPERIMENTAL DEL TIEMPO DE SATURACIÓN DE LAS COLUMNAS DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR

El tiempo de saturación se establece en el momento en que la concentración de la muestra que sale de la columna sea igual a la concentración inicial de la muestra. En este punto se dice que la columna está totalmente agotada, y se establece este tiempo como el momento oportuno en que se debe regenerar el carbón activado granular.

Luego de obtener experimentalmente los tiempos de saturación de las columnas, se ajustó el modelo matemático desarrollado por (Mouthon Bello, 1998)



Al completar esta metodología, se obtienen los tiempos de saturación del CAG usado y para cada estado de muestra ya mencionados en el Alcance del proyecto, esto con el fin de comprobar si al usar un proceso de oxidación avanzada como lo es el Peróxido, los tiempos de saturación del CAG disminuyen.



6. RESULTADOS

6.1 CARACTERIZACIÓN INICIAL DEL LIXIVIADO

Los resultados obtenidos de la caracterización inicial de la muestra de lixiviado tomado del Relleno Sanitario Loma de los Cocos, corresponde a la tabla siguiente:

Tabla 7. Caracterización inicial del lixiviado del Parque Ambiental Lomas de los Cocos.

Parámetros	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Desvest
DQO(mg O ₂ /l)	10537	9928	10149	10204,7	308,3
pH(unidades)	7,93	7,92	7,93	7,93	0,01
Temperatura(°C)	29				

La DQO encontrada fue $10204,7 \pm 308,3$ mg/L, y pH de $7,93 \pm 0,01$, valores que corresponden a lixiviados maduros de acuerdo a (Hernández, 2010), esta caracterización es coherente respecto al tiempo de labor que lleva el Relleno Sanitario (mayor a cinco (5) años).

Los resultados obtenidos anteriormente, fueron utilizados como base para cada uno de los ensayos preliminares mencionados a continuación.

6.2 ENSAYOS PRELIMINARES

6.2.1 Evaluación de la eficiencia de los CAG

Este primer ensayo preliminar fue realizado para escoger en base a la eficiencia, el CAG con el cual se iba a trabajar en el estudio de Agotamiento. A continuación se muestran los resultados del test aplicado a los dos tipos de carbón estudiados; CALGON F400 y CAGR CLARINEX. En



las tablas y la gráfica mostradas a continuación, se tienen los porcentajes de remoción de DQO obtenidos de cada dosis de carbón y tiempos determinados.

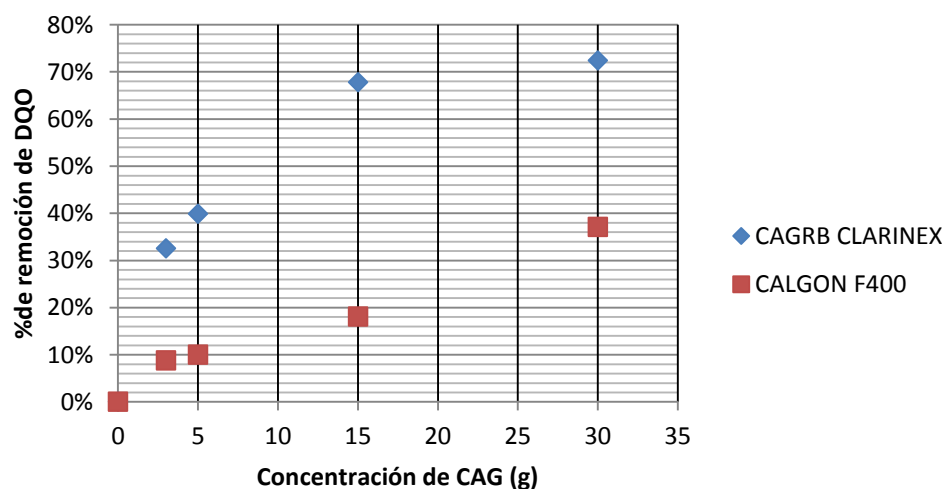
Tabla 8. Remoción de DQO para el carbón CAGRB CLARINEX.

Muestra	CAG 1, g	LIXIVIADO, ml	DQO inicial mg/l	DQO final 1 mg/l	DQO final 2 mg/l	DQO final mg/l
0	0	0	10204,7	10204,7	10204,7	10204,7
1	3,0	500	10204,7	7148	6615	6881,5
2	5,0	500	10204,7	6267	6008	6137,5
3	15,0	500	10204,7	3209	3359	3284,0
4	30,0	500	10204,7	2679	2956	2817,5

Tabla 9. Remoción de DQO para el carbón CALGON F400.

Muestra	CAG 2, g	LIXIVIADO, ml	DQO inicial mg/l	DQO final 1 mg/l	DQO final 2 mg/l	DQO final mg/l
0	0	0	10204,7	10204,7	10204,7	10204,7
1	3,0	500	10204,7	9492	9117	9304,5
2	5,0	500	10204,7	9487	8872	9179,5
3	15,0	500	10204,7	8168	8545	8356,5
4	30,0	500	10204,7	6415	6415	6415,0

Grafica 1. Porcentaje de remoción de DQO para los CAG a diferentes concentraciones.





El carbón CAGRB CLARINEX presentó mayor remoción de DQO (hasta 75% para una cantidad de 30g de CAG), mientras el CALGON F400 presentó remoción para 30g de CAG de alrededor del 37%. Además, el CAGRB CLARINEX remueve con 3g de CAG lo que el CALGON F400 remueve con 30g de dosis. Por esto, se decide trabajar con el carbón CAGRB CLARINEX debido a su indiscutible alto grado de efectividad en la remoción de DQO.

6.2.2 Ensayo de Isotermas de Adsorción

Luego de escogido el CAG a usar en el estudio de agotamiento, se estudiaron las isotermas de Freundlich, BET y Langmuir, con las remociones de DQO obtenidas para el carbón CAGRB CLARINEX. Los resultados se encuentran contenidos en las tablas a continuación:

Tabla 10. Isoterma de Freundlich.

Muestra	GAC 1, g	Lixiviado, ml	X g DQO adsorbida	X/m real	X estimada	Error		
0	0	0	0	0	0,00	0,00		
1	3,0	500	1,7	0,6	1,62	0,00		
2	5,0	500	2,0	0,4	2,26	0,05	n	0,653172625
3	15,0	500	3,5	0,2	2,61	0,73	K	7,18E-07
4	30,0	500	3,7	0,1	4,12	0,18	r	0,947

Tabla 11. Isoterma de B.E.T.

Muestra	GAC 1, g	Lixiviado, ml	X g DQO adsorbida	X/m real	X estimada	Error		
0	0	0	0	0	0,00	0,00		
1	3,0	500	1,7	0,6	0,17	2,23		
2	5,0	500	2,0	0,4	0,32	2,94	K	0,18980112
3	15,0	500	3,5	0,2	1,89	2,47	Cs	5,20E+00
4	30,0	500	3,7	0,1	4,50	0,65	r	0,804



Tabla 12. Isoterma de Langmuir.

Muestra	GAC 1, g	Lixiviado, ml	X g DQO adsorbida	X/m real	X estimada	Error		
0	0	0	0	0	0,00	0,00		
1	3,0	500	1,7	0,6	0,90	0,58		
2	5,0	500	2,0	0,4	1,39	0,42		
3	15,0	500	3,5	0,2	2,55	0,82	K	6,25E-05
4	30,0	500	3,7	0,1	4,49	0,64	r	0,915

Recordando la literatura, la isoterma que más se ajusta al estudio será el que su Error se encuentre más cercano a “1”. Por tanto, el modelo de Freundlich con un coeficiente de correlación de 0.947, se ajustó de manera eficiente a los resultados obtenidos en el ensayo de isotermas, por ende a la adsorción que se presenta entre el lixiviado tratado y el carbón activado.

6.2.3 Evaluación del comportamiento del Peróxido de Hidrogeno

Con el fin de determinar la dosis optima de Peróxido para realizar el pre tratamiento del lixiviado, se realizó un estudio donde se evaluó la remoción de DQO a distintas concentraciones de Peróxido, alterando el pH y el tiempo de reacción, para una misma cantidad de lixiviado.

Durante la realización de este estudio, se pudo notar que el Peróxido en algunos puntos influyó negativamente en la remoción de DQO, puesto no se mezclaba completamente con el lixiviado y quedaba un residual. Este residual de Peróxido aumentaba el valor de DQO.

Para corregir el valor de los DQO, se decidió realizar un estudio alterno donde se midió la DQO de distintas concentraciones de Peróxido a un Volumen muestra de Agua destilada. Este estudio se realizó 2 veces, y los resultados se muestran tabulados a continuación:



Tabla 13. Ensayo 1 de Residual de Peróxido.

ENSAYO 1				
N° Recipiente	Volumen muestra, mL	Volumen sol patrón mL	[H2O2] ppm	DQO, mg/L
1	60	0,60	100	50
2	60	1,80	300	106
3	60	3,60	600	188
4	60	6,00	1000	236
5	50	7,50	1500	442
6	50	10,00	2000	309
7	50	12,50	2500	991
8	50	15,00	3000	1377
9	50	17,50	3500	1428
10	50	20,00	4000	1577

Tabla 14. Ensayo 2 de Residual de Peróxido.

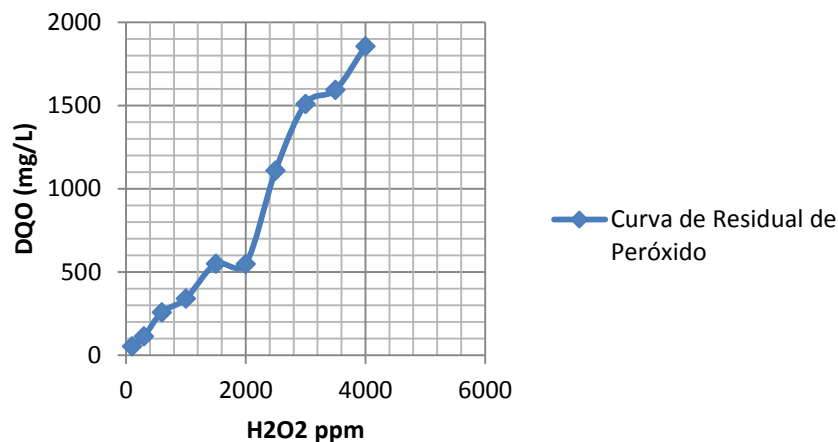
ENSAYO 2				
N° Recipiente	Volumen muestra, mL	Volumen sol patrón mL	[H2O2] ppm	DQO, mg/L
1	60	0,60	100	57
2	60	1,80	300	120
3	60	3,60	600	330
4	50	5,00	1000	445
5	50	7,50	1500	660
6	50	10,00	2000	788
7	50	12,50	2500	1229
8	40	12,00	3000	1643
9	40	14,00	3500	1759
10	40	16,00	4000	2132



Tabla 15. Promedio de valores de DQO para ensayo de Residual de Peróxido.

Promedio	
[H ₂ O ₂] ppm	DQO, mg/L
100	54
300	113
600	259
1000	341
1500	551
2000	549
2500	1110
3000	1510
3500	1594
4000	1855

Grafica 2. Curva Residual de Peróxido.



La grafica claramente muestra como a medida que la dosis de Peróxido aumenta, es proporcional el DQO residual.

Obtenidos los valores de DQO para las distintas concentraciones de Peróxido, se procedió a finalizar la evaluación de este. Los resultados se muestran en la Tabla 21.



Tabla 16. Evaluación de la influencia del Peróxido en la remoción de DQO.

Muestra	[H ₂ O ₂]	Tiempo reacción	pH	DQO	DQOcorr	[H ₂ O ₂] _r	Dilución	ml sln H ₂ O ₂	Lixiviado, ml
9	5000	20	6	9267	8051,4	2400	1/10 y 1/20	8,47	1000
1	6000	30	7,93	7635	7432,4	400	1/10 y 1/20	10,17	1000
3	6000	30	4	10234	8410,6	3600	1/10 y 1/20	10,17	1000
5	4000	30	4	9460	8143,1	2600	1/10 y 1/20	6,78	1000
7	4000	30	7,93	7719	7617,7	200	1/10 y 1/20	6,78	1000
16	6682	45	6	10075	7542,5	5000	1/10 y 1/20	11,33	1000
10	5000	45	6	9105	7079	4000	1/10 y 1/20	8,47	1000
12	5000	45	6	9175	7452,9	3400	1/10 y 1/20	8,47	1000
13	5000	45	2	9515	7286,4	4400	1/10 y 1/20	8,47	1000
15	5000	45	9	7505	7403,7	200	1/10 y 1/20	8,47	1000
14	3318	45	6	8815	7599,4	2400	1/10 y 1/20	5,62	1000
2	6000	60	7,93	7484	7281,4	400	1/10 y 1/20	10,17	1000
4	6000	60	4	10303	8277	4000	1/10 y 1/20	10,17	1000
6	4000	60	4	9475	6841,2	5200	1/10 y 1/20	6,78	1000
8	4000	60	7,93	8240	8138,7	200	1/10 y 1/20	6,78	1000
11	5000	70	6	10170	8042,7	4200	1/10 y 1/20	8,47	1000

Con base en los resultados obtenidos, se pudo notar que a un mayor tiempo de reacción la eficiencia del Peróxido en la remoción de DQO es mayor, sin embargo esta afirmación solo es válida hasta los 45 minutos, pues se puede notar que para tiempos superiores a este, la remoción de DQO se veía afectada. Por esto el tiempo de reacción escogido fue de 45 minutos.



En cuanto al pH, es fácilmente visible que entre más alto estuviese este parámetro, la remoción era mayor, por tanto se decidió no alterar este parámetro para el estudio de agotamiento, puesto el pH de 7,93 obtenido en la caracterización inicial, obtuvo buenos resultados en la evaluación de la influencia del Peróxido en la remoción de DQO.

Por último, la dosis de Peróxido escogida para realizar el estudio de Agotamiento fue de 5000ppm, el cual se puede notar en la Tabla 16. que a distintos pH y tiempos de reacción, tiene una remoción considerable y constante.

6.3 CORRIDA DE LA COLUMNA Y DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE AGOTAMIENTO

Determinados los parámetros de ejecución de la columna de CAG, esta se preparó con el lecho acordado y con la adición de dos capas superiores e inferiores de Fibra de Vidrio, con el fin de cumplir funciones de filtro en la columna.

Posterior a la instalación adecuada de la columna, se preparó la muestra de lixiviado con la cantidad de peróxido establecida, y se procedió a mezclar por 45 minutos, tal cual como fue descrito en la sección anterior.

El pretratamiento del lixiviado no se realizó para un volumen de muestra muy grande, puesto se tuvo en cuenta que gran parte del volumen de la muestra estaría reposando por un largo tiempo antes de la columna.. Por tanto, se dispusieron muestras de a 2 litros de lixiviado, y se estipuló un tiempo de preparación cada 45 minutos, puesto el caudal que se manejó en la bomba fue de 1.35 L/h, lo que da un tiempo de reposo corto de la muestra.



Para controlar el procedimiento, se midió DQO del lixiviado, una vez al inicio de la corrida, y en el agua tratada por la columna cada 1 hora. El DQO inicial fue de 3.947mg/L, al inicio de la corrida (con el pretratamiento) fue de 4092mg/L, con un residual de Peróxido de 600mg/L, para una DQO final de 3492mg/L. El agotamiento de la columna se estableció en el 80% del DQO en succión, es decir, cuando en la salida de la columna se mida un DQO igual al 80% del DQO del lixiviado con pretratamiento con Peróxido. Los valores de DQO en la columna se muestran a continuación:

Tabla 17. Corrida de la columna de CAG.

Hora	DQO	% relación DQO tratado /DQO succión
5	1233	35%
6	1285	37%
7	1424	41%
9	1686	48%
11	1729	50%
13	1499	43%
14	1888	54%
16	1983	57%
17	2006	57%
18	2169	62%
19	2113	61%
20	2021	58%
21	2101	60%
23	2060	59%
24	2130	61%
26	2324	67%
27	2438	70%
28	2649	76%
29	2614	75%
30	2693	77%
31	2723	78%
32	2789	80%
33	2926	84%



La Tabla 17 contiene el valor de DQO a varias horas de lectura hasta llegar al agotamiento de la columna de CAG, establecido en la hora 32 de la corrida, donde el DQO sobrepasa el 80% del DQO del lixiviado en la succión. Se debe agregar que la columna no trabajaba en las noches por motivos ajenos al proyecto, sin embargo esos tiempos no se tuvieron en cuenta, la columna se encendía de nuevo a la mañana del siguiente día y se tenía en cuenta la última hora de corrida.

También se agrega que durante algunas horas no se tomó datos de DQO en la salida de la columna.

Adicionalmente, se realizó una corrida de la columna sin realizarle pretratamiento al lixiviado, esto con el fin de determinar si el proceso de oxidación avanzada es considerablemente efectivo para disminuir el agotamiento de la columna. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 23.

Tabla 18. Corrida de la columna de CAG sin pretratamiento con Peróxido.

Muestra	DQO	% relación DQO tratado /DQO succión
M1	552	14%
M2	1044	26%
M3	1341	34%
M4	1729	44%
M5	1823	46%
M6	1949	49%
M7	2111	53%
M8	2215	56%
M9	2341	59%
M10	2513	64%
M11	2545	64%
M12	2632	67%
M13	2701	68%
M14	2943	75%
M15	3028	77%
M16	3201	81%



Como se puede constatar en la Tabla 18. el agotamiento de la columna se presenta en la hora 16, es decir, la columna se agotó 16 horas más rápido que el CAG de la columna con un previo tratamiento con Peróxido. Esto indica la gran influencia que tiene realizar un proceso de oxidación avanzada como lo es el Peróxido de Hidrogeno, como tratamiento previo para la remoción de contaminantes en lixiviados antes de un proceso físico-químico como es el realizado por las columnas de CAG.

Se agrega que las condiciones de corrida de la columna sin el tratamiento previo fueron las mismas que para la columna con el tratamiento previo; caudal, condiciones de encendido/apagado, y parámetros de diseño.

6.4. AJUSTE DEL MODELO DE AGOTAMIENTO PROPUESTO POR (Mouthon Bello, 1998) PARA EL CALCULO DEL TIEMPO TEORICO DE SATURACIÓN DE LAS COLUMNAS DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR

El tiempo de saturación de las columnas de adsorción se calculó tal como se muestra a continuación de acuerdo a los parámetros iniciales de la columna y diseño de la misma, siguiendo el método descrito por (Mouthon Bello, 1998).

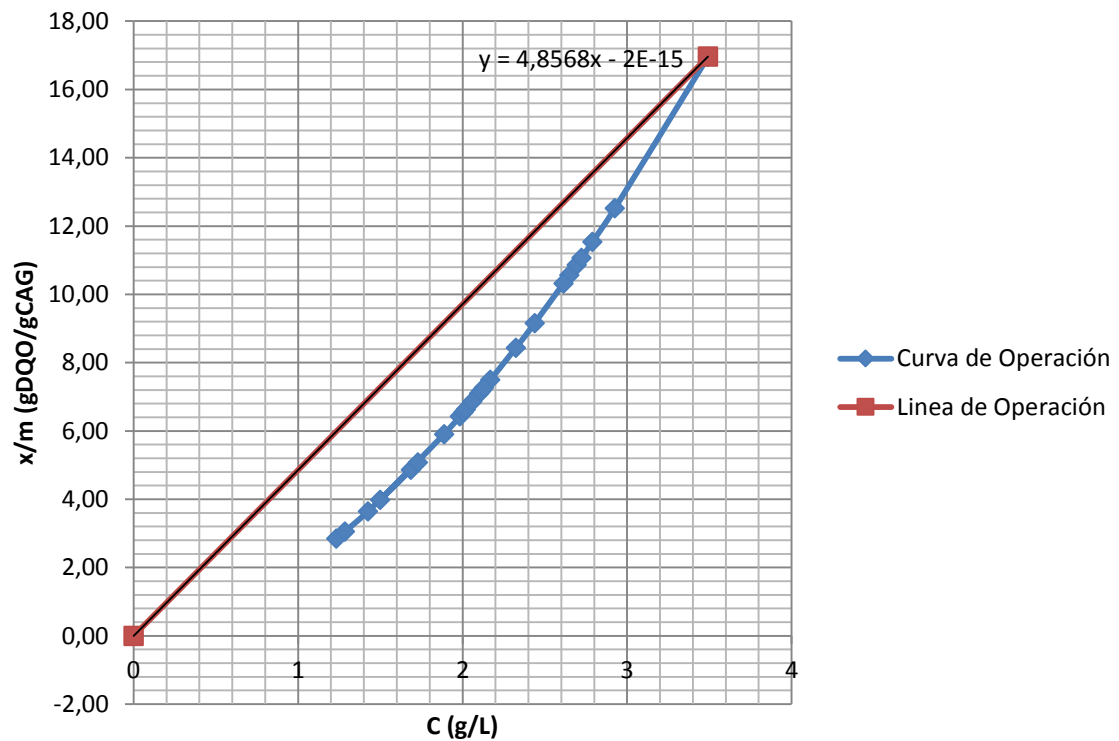
- **Obtención de la curva de equilibrio:** La curva de equilibrio se obtiene a partir de los valores de las concentraciones iniciales de la muestra, y se calculan sus respectivos valores de X/m utilizando la ecuación de Freundlich obtenida en el ensayo de isotermas.

$$\frac{X}{m} = (0,1608 C^{2,2845})g \frac{DQO}{g} CAG \quad (18)$$

- **Línea de operación:** Esta línea se construye pasando por el origen y un punto que se obtiene de remplazar en la ecuación mencionada en el paso anterior, para $C=C_o$ último.



Grafica 3. Curva de Equilibrio.



De acuerdo a la gráfica se podrá observar que para cada valor de X/m , corresponde a un punto en la curva de operación llamado C y otro punto en la recta de equilibrio que le llamaremos C^* (columna 3 tabla 4), donde C^* será igual al valor de X/m dividido entre la pendiente de la recta de operación (b).

$$C^* = \frac{\frac{X}{m}}{4,8568} \quad (19)$$

- **Construcción de curva $(C - C^*)^{-1}$ vs C :** Se construyó la curva $(C - C^*)^{-1}$ vs C , calculando antes los valores de $(C - C^*)$ y $(C - C^*)^{-1}$ (columna 4 y 5 tabla 4), así se obtuvo el área bajo la curva y se evaluó el término:



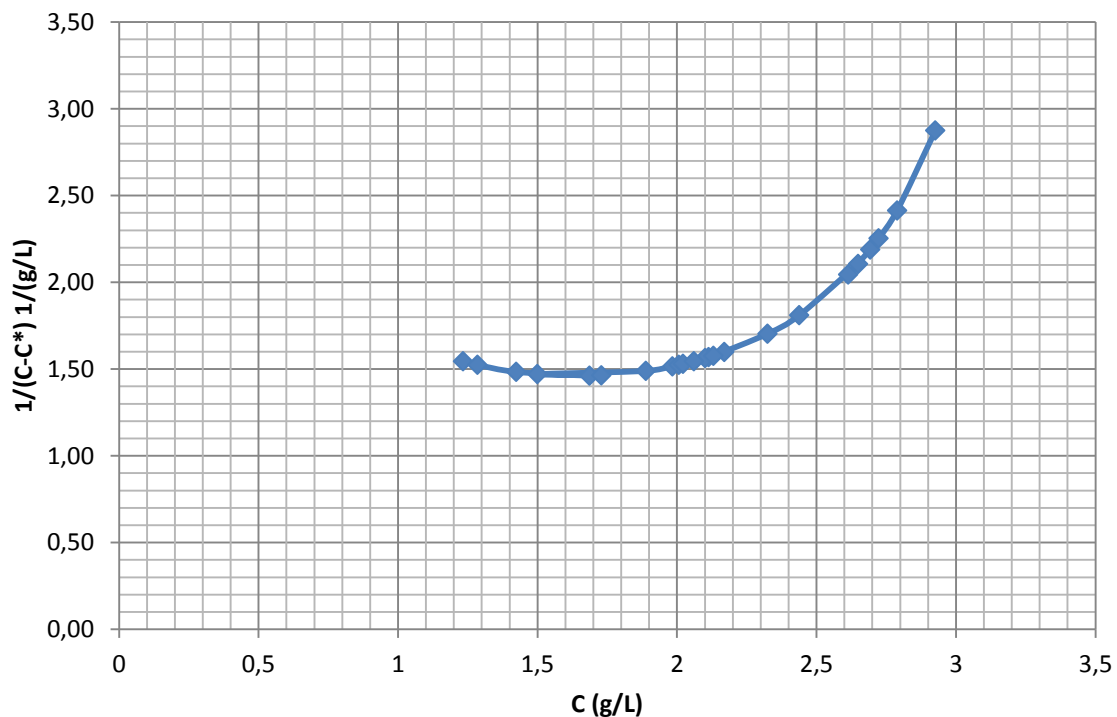
$$\int_{C_B}^{C_E} \frac{dC}{(C - C^*)} \quad (20)$$

Donde, C_B es la concentración de soluto en el efluente en el punto de saturación y C_E es la concentración de soluto en el efluente en el punto de atravesamiento, o donde se logra la concentración de equilibrio.

Tabla 19. Cálculos realizados para la obtención de resultados

$C(g/l)$	X/m (g DQO/g CAG)	C^* (g/l)	$C - C^*$ (g/l)	$(C - C^*)^{-1}$	$\int_{C_B}^{C_E} \frac{dC}{(C - C^*)^{-1}}$	$\frac{V - V_B}{V_E - V_B}$	C/C_0
----------	------------------------	----------------	--------------------	------------------	--	-----------------------------	---------

Grafica 4. Curva para evaluar la integral.





El área bajo la curva es:

$$\int_{CB}^{CE} \frac{dC}{(C - C^*)} = 3,2571 ;$$

Para el cálculo de la integral, inicialmente se colocó C^* en términos de C , sabiendo que:

$$C^* = \frac{\frac{X}{m}}{4,8568} \text{ y } \frac{X}{m} = (1,9869 C^{1,7146})$$

- **Altura de la zona de adsorción:** Se calculó mediante la ecuación 21.

$$h_z = \frac{F_w}{K_a} \int_{CB}^{CE} \frac{dC}{(C - C^*)} \quad (21)$$

Donde

$$F_w = \frac{Q}{A} \cdot \rho_l \quad (22)$$

Donde Q es el caudal de operación, A es el área transversal de la columna y ρ_l es el peso específico del lixiviado.

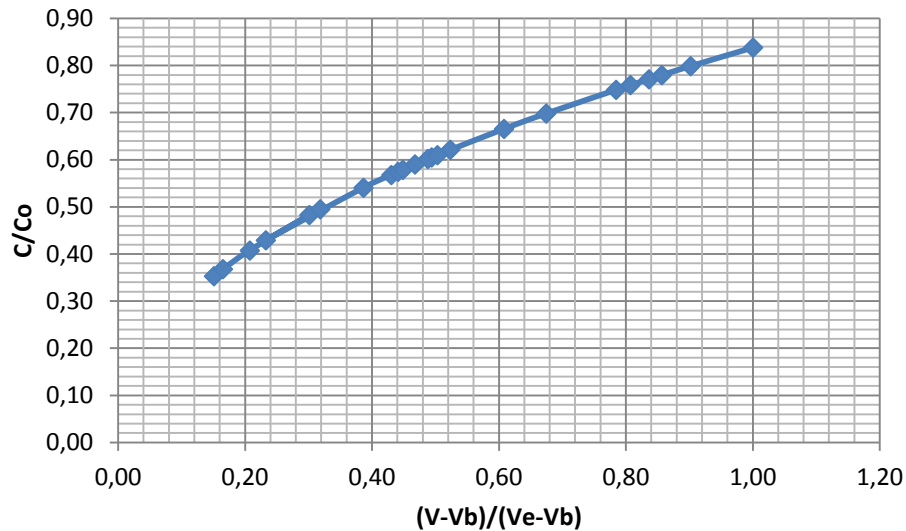
$$h_z = \frac{(0,375 \frac{cm^3}{s})(1 \frac{g}{cm^3})}{20,26 cm^2} \cdot (3,2571) \cdot \frac{0,2936 \frac{g}{cm^3 \cdot s}}{1} \quad (3,2571)$$

$$h_z = 0,21 \text{ cm}$$

- **Capacidad de la zona de adsorción en el punto de atravesamiento:** Este parámetro se determinó graficando $(V - V_B)/(V_E - V_B)$ vs C/C_0 . Los valores de $(V - V_B)/(V_E - V_B)$ mostrados en la columna 7 de la tabla 24, se calcularon dividiendo los valores de la columna 6 por el último número en la columna 6 en la tabla 19. El área limitada por la curva de atravesamiento y el eje Y da el valor de F, fue necesaria para calcular el porcentaje de saturación %S.



Grafica 5. Curva de atravesamiento teórica.



- **Porcentaje de saturación:** se calculó de acuerdo a la ecuación 23.

$$\%S = \frac{H + (F - 1) h_z}{H} \times 100 \quad (23)$$

$$\%S = \frac{100 \text{ cm} + (0,2628 - 1) 0,21 \text{ cm}}{100 \text{ cm}} \times 100 = 99,83\%$$

- **Masa de carbón:** La cantidad de carbón utilizada fue 500g.
- **DQO Adsorbido:** Se calcula por medio de la ecuación 24.

$$DQO \text{ Adsorbido} = m * \left[\frac{X}{m} \right]_0 * \%S \quad (24)$$

$$DQO \text{ Adsorbido} = 500g * 1,696 \frac{gDQO}{gCAG} * 99,83\% = 846,367gDQO$$



- **Tasa de adsorción de DQO:**

$$\begin{aligned} \text{Tasa de adsorción DQO} &= \left(0,375 \frac{\text{ml}}{\text{s}}\right) \left(3,492 \text{ g} \frac{\text{DQO}}{\text{l}}\right) \left(\frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}}\right) \\ &= 0,0013 \text{ g DQO/s} \quad (25) \end{aligned}$$

- **Tiempo de saturación:** Finalmente se calcula el tiempo de saturación por medio de la siguiente ecuación

$$\begin{aligned} \text{Tiempo de saturación} &= \frac{\text{DQO adsorbido}}{\text{tasa de adsorción de DQO}} \quad (26) \\ \text{Tiempo de saturación} &= \frac{846,367 \text{ g DQO}}{0,0013 \text{ g DQO/s}} = \mathbf{7,48 \text{ días}} \end{aligned}$$



7. CONCLUSIONES

- De los ensayos preliminares se obtuvo que el carbón CAGRB CLARINEX fue el más efectivo en la remoción de contaminantes en el lixiviado, puesto presentó remociones de hasta 75% de DQO para 30 g de Carbón Activado Granular, mientras el carbón CALGON F400 presentó para la misma cantidad de CAG remociones de alrededor del 37%. El porcentaje de remoción de DQO del carbón CAGRB CLARINEX es considerablemente efectivo si lo comparamos con otros carbones, por ejemplo el estudiado por *Kurniawan, T. y Lo, W. (2009)*, el cual obtuvo una remoción del 80% de DQO.
- De acuerdo a los resultados del estudio de Isotermas, se ultimó que para el caso de la adsorción de DQO de los lixiviados del relleno sanitario Loma de los Cocos sobre el carbón activado granular, puede utilizarse el modelo de Freundlich para describir el equilibrio, puesto hubo una buena correlación entre los datos y el modelo, con un R^2 de 0,947.
- Cuando se realizan variaciones de pH afecta directamente el comportamiento del Peróxido en la muestra. Esta afirmación tiene validez basándonos en la Tabla 21. (Estudio del comportamiento del Peróxido de Hidrogeno), puesto se presentaron valores de residual de Peróxido en la muestra de hasta 5400 para un pH 4 (el pH más bajo), mientras para un pH 8 oscilaba un residual de Peróxido entre 200mg/L y 400mg/L.
- Basado en los tiempos de agotamientos obtenidos experimentalmente; 32 días para la corrida con tratamiento previo con Peroxido, y 16 días para corrida sin pretratamiento previo, afirmamos que el tratamiento del lixiviado con H_2O_2 es efectivo para extender el



tiempo de agotamiento del lecho de CAG, y por ende el periodo de uso de la columna empacada.

- El tiempo de agotamiento experimental de la columna diseñada e implementada de 1 m de alto y 2” de diámetro es de 1,35 días. Este valor se considera un buen resultado teniendo en cuenta los resultados obtenidos por Benefield et al citado por Mouthon Bello (1998) en que el tiempo de saturación es de 8 días para una columna de 5 m de alto y 1,2 m de diámetro (Volumen 2880 veces más grande).
- El tiempo de Agotamiento Teórico (7,48 días) fue mucho mayor al tiempo experimental (33 horas), esto puede ser debido a las condiciones técnicas en que se manejó el estudio; durante las noches la planta se apagaba pero se mantenía el carbón en la columna y al día siguiente en la mañana se retomaba el trabajo, lo cual pudo afectar las propiedades de adsorción del carbón, disminuyendo el tiempo de agotamiento. Además, hubo problemas con el proveedor del carbón CAGRB CLARINEX; mismo proveedor del carbón usado en el estudio realizado por (Torres Gil & Yepes Julio, 2012)), puesto suministraron un carbón parecido debido a que no fabricaban el antes mencionado.



8. RECOMENDACIONES

Para la elaboración de investigaciones y estudios futuros respecto al uso de carbón activado en el tratamiento no solo de lixiviado sino de cualquier otro tipo de agua contaminada y con pretratamiento con cualquier tipo de oxidante, se recomienda que:

- Se utilice otro tipo de carbón activado, y antes de escogerlo estudiar las propiedades físico-químicas de este, puesto se puede caer en el mismo error y trabajar con un CAG de baja adsorción.
- Se estudie la implementación de un equipo que permita el trabajo requerido las 24 horas del día sin una persona operando, es decir, un equipo que permita la conservación de muestras cada cierto tiempo, pues esto permite estudiar la adsorción del carbón durante tiempo completo.
- Estudiar la efectividad de otros tipos de oxidantes como pretratamiento de lixiviado, con el fin de comparar las propiedades de estos como alternativa para aumentar los tiempos de agotamiento de CAG.

En cuanto a lo que concierne a Caribe Verde S.A., se recomienda desde el punto de vista técnico con estos resultados la implementación de este sistema para tratar el lixiviado del Relleno Sanitario Loma de los Cocos, puesto los números indican una alta efectividad del proceso. Sin embargo, es necesario continuar optimizando el sistema y esto se puede realizar con las recomendaciones realizadas anteriormente para estudios posteriores a este.



9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Bermudez, W. (2012). Sistemas de Evaporación como medio de tratamiento de lixiviados en rellenos sanitarios. Caso de estudio: Parque Ambiental Loma de los Cocos de la Ciudad de Cartagena de Indias. Cartagena, Colombia.
- Bernal, K. (2013). Tratamiento de lixiviados mediante el proceso de oxidación avanzada, UV/H₂O₂ y fotofenton. Estudio de caso Relleno sanitario parque ambiental Loma de los Cocos de Cartagena. . Cartagena de Indias, Colombia.
- Berrio, L., Beltrán , O., Agudelo, E., & Cardona, S. (2012). Treatment systems for liquid wastes generated in chemical analysis laboratories. *Gestión y Ambiente*.
- Canizales, S. (2013). Evaluation of mature landfill leachates. Treatment systems: the case of the landfill Curva de Rodas (Medellín-Colombia). *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N. °69*, 300-316.
- Cuerda, B., & Romero, R. (2009). Oxidación húmeda con peróxido frente a la contaminación. *Tecnica Industrial*.
- Espinosa Silva , A., & González garcía, A. (2001). La Acumulación de Basuras Como Material Geotécnico II. Comportamiento De Las Basuras . *Revista de Ingenieria De La Universidad De Los Andes*, 56-70.
- Foo, K., Lee, L., & Hameed, B. (2013). Preparation of tamarind fruit seed activated carbon by microwave heating for the adsorptive treatment of landfill leachate: A laboratory column evaluation. *Bioresour Technol*, 599-605.



- Forero, J., Ortiz, O., & Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de Fenol en aguas residuales industriales de refinería. *Ciencia Tecnología y Futuro*, 97-109.
- Gillespie, R. (1988). *Química*. Barcelona: Reverte.
- Giraldo, E. (2001). Tratamiento De Lixiviados De Rellenos Sanitarios: Avances Recientes. *Revista de Ingeniería*, 44-55.
- Hernández, J. J. (2010). *Eliminación de materia carbonada de residuos líquidos orgánicos municipales en un filtro anaerobio*. Departamento de Biotecnología, División de Ciencias Biológicas y de la Salud. Mexico D.F.: Universidad Autónoma Metropolitana.
- Lim, Y., Shaaban, M. G., & Yin, C. Y. (2009). Treatment of landfill leachate using palm shell-activated carbon column: Axial dispersion modeling and treatment profile. *Chemical Engineering Journal*, 86-89.
- Lin, J., & Wan, L. (2009). Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Front Environ Sci. Engin.* 3(3), 320-324.
- Litter, M. (2005). *Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares*. 5-90. Argentina.
- Martín Martínez, J. (1999). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Alicante, San Vicente del Raspeig, España: Espagrafic.
- Mendez, R., Medina, E., Quinta, C., Rene, E., & Sauri, M. (2002). Tratamiento de lixiviados con carbon activado. *Ingeniería* 6-3, 19-27.
- Méndez, R., Medina, E., Quintal, C., Castillo, E., & Sauri, M. (2002). Tratamiento de lixiviados con carbón activado. *Ingeniería UADY*, 19-27.



- Metcalf & Eddy. (1995). *Ingeniería Sanitaria. Tratamiento, evacuación y reutilización de las aguas residuales*. Davis: LABOR, S.A.
- Minambiente. (23 de Marzo de 2005). Decreto 838 de 2005. En d. M. Ministerio, *Decreto 838 de 2005*. Bogotá, Cundinamarca, Colombia.
- Ministerio de Desarrollo Económico-Dirección de Agua Potable y Saneamiento Básico. (NOVIEMBRE de 2000). Reglamento Técnico del sector de agua potable y saneamiento básico RAS-2000. *Sistemas de Aseo Urbano*. Bogota D.C., Cundinamarca, Colombia.
- Mouthon Bello, J. (1998). Operaciones y Procesos Unitarios, Metodos Fisicos de Tratameinto. (pág. Capitulo 4.). Cartagena: Universidad de Cartagena.
- Niño, I., & Ortiz, D. (2008). Evaluación de dos clases de carbón activado granular para su aplicación efectiva en la remoción de fenoles en los vertimientos de una empresa de jabones. Bogotá, Colombia.
- Noguera, K., & Olivero, J. (2010). Los rellenos sanitarios en Latinoamérica: caso Colombiano. *Revista de la academia Colombiana de ciencias exactas, físicas y naturales*, 347-356.
- Norit Americas Inc. (1995). Evaluation of activated carbon in liquid phase applications. *Technical Bulletin*, 10.
- Razura, Á. B. (2012). *Costos y Presupuestos*. México: Instituto Tecnológico de TEPIC.
- Rivera, A., Ramírez, R., & Duran, A. (2002). Pruebas RSSCT con mini-columnas de carbón activado para remover materia orgánica natural (MON) presente en aguas residuales. *FEMISCA*, 1-10.
- Rocha Castro, E. (2010). *Ingeniería de tratamiento y acondicionamiento de aguas*. México: Universidad Autónoma de Chihuahua.
- Romero, C., Martinez, S., & Garcia, G. (2011). Uso de carbón activado reciclado en barreras permeables para disminuir la materia orgánica en los lixiviados del vertedero del



municipio de Mexicaltzingo. *Red de Ingeniería de Saneamiento Ambiental. IV Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos.*, 415-419.

- SSPD. (2008). *Situación de la disposición final de residuos sólidos en Colombia*. Superintendencia de Servicios Públicos y Domiciliarios.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H., & Vigil, S. (1993). *Integrated solid waste management: engineering principles and management issues*. Michigan: Mc Graw-Hill.
- Torres Gil, L. K., & Yepes Julio, J. (2012). Reducción de DQO y aumento del índice de biodegradabilidad de los lixiviados del relleno sanitario Loma de los Cocos mediante columnas de adsorción a base de carbón activado. Cartagena De Indias D.T y C, Colombia.
- Valencia, J., & Castellar, G. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 141-158.
- Zapata Muñoz, A. F. (2012). Un Método de Gestión Ambiental de Lixiviados Mediante una Biobarrera . Medellín, Colombia: Universidad Nacional De Colombia.



ESTUDIO DE AGOTAMIENTO DE COLUMNAS DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR USADAS PARA EL
MANEJO DE UN LIXIVIADO PREVIAMENTE TRATADO MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN
AVANZADA
